PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 2. 15. Januar 1920. Redaktionsschluß für No. 4 am 15. Februar 1920. 21. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

K. A. Nissen, Serien mehrfacher Linien im Argonspektrum. S. 25.

K. Herzfeld, Über Doppelschichten und Oberflächenspannung an polarisierten Elektroden. S. 28.

H. Schulz, Zur Theorie der Halbschatten-Polarimeter. S. 33.

L. Schames, Ableitung der chemischen Konstanten mehratomiger Gase aus dem Planckschen Wahrscheinlichkeitsbegriff. S. 38.

L. Schames, Chemische Konstante, Trägheitsmoment des Moleküls und Quantentheorie der Gase. S. 39.

F. Streintz u. A. Wesely, Über unipolare Leitung an Kristalien. S. 42.

W. S. Gripenberg, Spiegelablesung für große Ausschläge. S. 50.

Zusammenfassende Bearbeitungen:

R. Ruer, Metallographie. (Fortsetzung.) S. 51.

Besprechungen:

H. Kauffmann, Allgemeine und physikalische Chemie. II. S. 55.

P. Spies, Vorschule der Physik. S. 56.

Das Erdöl. V. S. 56.

O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. II, 1. S. 56.

Personalien. S. 56.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Serien mehrfacher Linien im Argonspektrum.

Von Knud Aage Nissen.

Mit der Arbeit an der Serienauflösung des Argonspektrums seit dem Herbste 1917 beschäftigt, finde ich, daß die Höchstzahl der zusammengehörigen Nebenseriengrenzen gleich 18 ist. Beim Neon fanden K. W. Meißner[1]), F. Paschen[2]) und auch ich[3]) die Höchstzahl der zusammengehörigen Nebenseriengrenzen gleich 10. Im Heliumspektrum kennen wir ein Seriensystem von Dublets[4]). Demnach erscheint es jetzt berechtigt die Erwartung auszusprechen, daß man auch bei den übrigen Edelgasen die Höchstzahl der zusammengehörigen Nebenseriengrenzen gleich der Elektronenzahl pro Atom finden wird. Ich hoffe, daß ich mich später mit der Serienauflösung dieser Spektren werde betätigen können.

Den Schlüssel zur Serienauflösung des Argonspektrums gab mir vor zwei Jahren die Entdeckung der Serien in Tabelle I und Tabelle II.

Tabelle I.

I. *NS* mehrfacher Linien.

Grenzen: $2p_{11} = 21647{,}07$; $2p_8 = 20872{,}20$.

$m =$ 3	4	5	6	7
$\nu =$ ca. 8000	14220,32	16077,44	18440,15	19308,53
$md =$ 13648,92	7426,75	4669,63	3206,92	2338,55
$\nu =$	13445,37	16202,57	17665,38	18534,07
$md =$	7426,83	4669,63	3206,82	2338,13
$md =$	7426,79	4669,63	3206,87	2338,34

1) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. **58**, 333, 1919.
2) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **60**, 405, 1919.
3) Siehe bei F. Paschen a. a. O.
4) Runge u. Paschen, Astrophys. Journ. **3**, 4, 1896. Vergleiche auch hierzu A. Fowler, A new type of series in the band spectrum associated with helium. Proc. Roy. Soc. Lond. A. **91**, 208, 1915 und J. W. Nicholson, daselbst 432. Ferner J. Stark, Ann. d. Phys. (4), **56**, 1918, u. a.

Die Formel von W. Ritz wurde benutzt. Es ergab sich für die Serie $2p_{11} - md$:

$$\nu = 21647{,}07 - md; \quad md = \frac{109737{,}2}{(m + d + \delta \cdot (md))^2};$$

$$d = -0{,}145\,951\,296; \quad \delta = -1{,}360\,133 \cdot 10^{-6}.$$

$m =$ 3	4	5	6	7
$md_{ber.} =$ 13648,92	7426,75	4669,63	3206,92	2338,10
beob. —				
ber. = ?	0,00	0,00	0,00	+ 0,45

Konstante N_∞ nach Messungen von F. Paschen[5]) wird bei der ersten Durcharbeitung des ganzen Argonmaterials benutzt. Einen negativen Wert von δ findet man auch anderswo, z. B. in Li. I. *NS*[6]). Den Wert von $3d_{ber.}$ finde ich bestätigt durch die Kombination $1{,}5\,S - 3d = 24090{,}30$; beob. 24089,59. (Siehe hierzu Tabelle III und Tabelle IV.)

Tabelle II.

II. *NS* mehrfacher Linien.

Grenzen: $2p_{11} = 21647{,}07$; $2p_8 = 20872{,}20$.

$m =$ 1,5	2,5	3,5	4,5	5,5
$\nu =$ 39017,4		11731,86	15783,45	17776,60
$ms =$ 60664,5		9915,21	5863,62	3870,47
$\nu =$ 39793,9		10958,30	15009,78	17001,63
$ms =$ 60666,1		9913,90	5862,82	3870,57
$ms =$ 60665,3		9914,56	5863,22	3870,52

Die Formel von W. Ritz gibt hier für die Serie $2p_{11} - ms$ folgendes:

$$\nu = 21647{,}07 - ms; \quad ms = \frac{109737{,}2}{(m + s + \sigma(ms))^2};$$

$$s = -0{,}176681; \quad \sigma = +3{,}567455 \cdot 10^{-7};$$

5) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4), **50**, 937, 1916.
6) W. M. Hicks, Transactions Roy. Soc. Lond. A. **210**, 96, 1911.

Tabelle III. II *NS* mehrfacher Linien.

x	$2p_x$	$m = 1{,}5$	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5
		$\nu = 10351{,}46$		19406,25							
18	27387,76	$mS = 37739{,}22$		7981,51							
		$\nu = 13093{,}792$		16664,73	19694,89		22208,75		23200,03		
17	24645,43	$mS = 37739{,}22$		7980,70	4950,54		2436,68		1445,40		
		$\nu = 13673{,}32$		16084,7							
16	24065,90	$mS = 37739{,}22$		7981,2							
		$\nu = 13745{,}82$		16012,96					22547,46		
15	23993,40	$mS = 37739{,}22$		7980,44					1445,94		
		$\nu = 14143{,}30$		15615,88							
14	23595,92	$mS = 37739{,}22$		7980,04							
		$\nu = 14410{,}01$		15348,21	18377,08						
13	23329,21	$mS = 37739{,}22$		7981,00	4952,13						
		$\nu = 14796{,}90$		14960,4							21983,05
12	22942,32	$mS = 37739{,}22$		7981,9							959,27
		$\nu = 16092{,}15$		13665,23	16697,22			19800,40	20199,13		
11	21647,07	$mS = 37739{,}22$		7981,84	4949,85			1846,58	1447,94		
		$\nu = 16196{,}4$		13561,15	16502,50			19694,89			
10	21542,79	$mS = 37739{,}2$		7981,04	4950,29			1847,90			
		$\nu = 16511{,}93$		13445,37	16477,39		18988,59			20264,82	
9	21427,29	$mS = 37739{,}22$		7981,92	4949,90		2438,70			1102,47	
		$\nu = 16867{,}02$			15922,81			19025,66			
8	20872,20	$mS = 37739.22$			4949.39			1846,54			
		$\nu = 16943.15$			15845,70						
7	20796,07	$mS = 37739{,}22$			4950.37					18841,94	
		$\nu = 17733,64$			15055,5					1163,64	
6	20005,58	$mS = 37739{,}22$			4950,1						
		$\nu = 17829,28$			14960,4	16542,87		18063,52			18952,0
5	19909,94	$mS = 37739{,}22$			4949,5	3367,07		1840,42			957,9
		$\nu = 17909,91$			14878,91			17981,64			
4	19829,31	$mS = 37739.22$			4950,40			1847,67			
		$\nu = 17984,58$			14804,41	16385,08					
3	19754,64	$mS = 37739.22$			4950,23	3368,66					
		$\nu = 20452,53$			12336,664						16330,85
2	17286,69	$mS = 37739{,}22$			4950,03						955,84
		$\nu = 21831,16$			10958,30						
1	15908,06	$mS = 37739.22$			4949,76						
		$mS = 37739{,}22$		7981,22	4950,19	3367,86	2437,69	1847,02	1446,43	1163,06	957,67

$m = 1{,}5$	2,5	3,5	4,5	5,5
$mS_{ber.} = 60664{,}5$	20204,39	9914,84	5865,42	3870,47
beob.—ber. = 0,0	?	+ 0,37	— 1,80	0,00

Von der zugehörigen Hauptserie fallen sämtliche höheren Glieder im unerforschten Gebiet unterhalb λ 2050.

Eine Bestätigung des Wertes $2{,}5\,s_{ber.}$ gibt die Kombination $1{,}5\,S - 2{,}5\,s = 17534{,}83$; beob. 17536,11; beob.—ber. = + 1,28. (Siehe hierzu Tabelle III und Tabelle IV).

Mit Benutzung der Formel von W. Ritz findet man für die Serie $2p - mS$ folgendes:

$$\nu = 21647{,}07 - mS;\ mS = \frac{109737{,}2}{(m + S + \psi(mS))^2};$$

$$S = + 0{,}209099;\ \psi = - 1{,}02779 \cdot 10^{-7}.$$

Im Ausdruck: „beob.—ber." wurden hier die Mittelwerte der Terme mS benutzt, da die Serie $2p_{11} - mS$ unvollständig ist. Das Suchen

$m = 1{,}5$	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5
$mS_{ber.} = 37739.22$	14969,17	7980,11	4949,62	3367,22	2438,14	1846,58	1446,86	1164,15	957,04
beob.—ber. = 0,00	?	+ 1,11	+ 0,57	+ 0,64	— 0,45	+ 0,44	— 0,43	— 1,09	+ 0,63

Tabelle IV.

Verzeichnis der benutzten Argonlinien.

$\lambda_{\text{Luft int.}}$	$\nu_{\text{vac. int.}}$			Int.	$\lambda_{\text{Luft int.}}$	$\nu_{\text{vac. int.}}$			Int.
ca. 12500	ca. 8000	P.	$2p_{11}-3d$		5987,39	16697,22	R. u. P.	$2p_{11}-4,5\,S$	5
9657.82	10351,46	MIIb	$2p_{10}-1,5\,S$	(7)	5927,12	16867,02	R. u. P.	$2p_8-1,5\,S$	3
9123,00	10958,30	MIIa	$\left.\begin{matrix}2p_8-3,5\,s\\2p_1-4,5\,S\end{matrix}\right\}$	1	5900,48	16943,15	R. u. P.	$2p_7-1,5\,S$	1
					5888,57	16977,44	R. u. P.	$2p_{11}-5d$	6
8521,46	11731,86	MIIa	$2p_{11}-3,5\,s$	2	5880,19	17001,63	R. u. P.	$2p_8-5,5\,s$	1
8103,691	12336,664	MI	$2p_2-4,5\,S$	3	5691,72	17536,11	E. u. V.	$1,5\,S-2,5\,s$	1
7635,107	13093,792	MI	$2p_{17}-1,5\,S$	7	5659,25	17665,38	E. u. V.	$2p_8-6d$	4
7435,49	13445,37	R.	$\left.\begin{matrix}2p_9-3,5\,S\\2p_8-4\,d\end{matrix}\right\}$	1	5637,46	17733,04	E. u. V.	$2p_6-1,5\,S$	1
					5623,84	17776,60	E. u. V.	$2p_{11}-5,5\,s$	1
7372,01	13561,15	R.	$2p_{10}-3,5\,S$	1	5607,22	17829,28	E. u. V.	$2p_3-1,5\,S$	8
7315,88	13665,23	R.	$2p_{11}-3,5\,S$	1	5581,98	17909,91	E. u. V.	$2p_4-1,5\,S$	3
7311,53	13673,32	R.	$2p_{16}-1,5\,S$	1	5559,71	17981,64	E. u. V.	$2p_4-7,5\,S$	3
7272,94	13745,82	MIIa	$2p_{15}-1,5\,S$	3	5558,80	17984,58	E. u. V.	$2p_9-1,5\,S$	6
7068,57	14143,30	R. u. P.	$2p_4-1,5\,S$	1	5534,51	18063,52	E. u. V.	$2p_5-7,5\,S$	1
7030,28	14220,32	R. u. P.	$2p_{11}-4d$	2	5440,07	18177,08	E. u. V.	$2p_{13}-4,5\,S$	4
6937,74	14410,01	R. u. P.	$2p_{13}-1,5\,S$	2	5421,47	18440,15	E. u. V.	$2p_{11}-6d$	6
6759,34	14796,90	R. u. P.	$2p_{12}-1,5\,S$	1	5394,00	18534,07	E. u. V.	$2p_8-7d$	1
6752,91	14804,41	R. u. P.	$2p_3-4,5\,S$	5	5305,86	18841,94	E. u. V.	$2p_6-9,5\,S$	4
6719,10	14878,91	R. u. P.	$2p_4-4,5\,S$	2	5275,1	18952,0	K.	$2p_3-10,5\,S$	1
6682,5	14960,4	R. u. P.	$\left.\begin{matrix}2p_{12}-3,5\,S\\2p_3-4,5\,S\end{matrix}\right\}$	2	5264,88	18988,59	E. u. V.	$2p_9-6,5\,S$	1
					5254,62	19025,66	E. u. V.	$2p_3-7,5\,S$	2
6660,69	15009,38	R. u. P.	$2p_8-4,5\,s$	3	5177,64	19308,53	E. u. V.	$2p_{11}-7d$	2
6640,3	15055,5	R. u. P.	$2p_6-4,5\,S$	1	5151,57	19406,25	E. u. V.	$2p_{18}-3,5\,S$	4
6513,65	15348,21	R. u. P.	$2p_{13}-3,5\,S$	1	5076,07	19694,89	E. u. V.	$\left.\begin{matrix}2p_7-4,5\,S\\2p_{10}-7,5\,S\end{matrix}\right\}$	1
6402,00	15615,88	R. u. P.	$2p_{14}-3,5\,S$	1					
6334,03	15783,45	R. u. P.	$2p_{11}-4,5\,s$	1	5049,00	19800,49	E. u. V.	$2p_{11}-7,5\,S$	3
6309,15	15845,70	R. u. P.	$2p_7-4,5\,S$	1	4949,35	20199,13	E. u. V.	$2p_{11}-8,5\,S$	2
6278,59	15922,81	R. u. P.	$2p_5-4,5\,S$	2	4933,31	20264,82	E. u. V.	$2p_9-9,5\,S$	6
6243,24	16012,90	R. u. P.	$2p_{15}-3,5\,S$	3	4888,03	20452,53	E. u. V.	$2p_2-1,5\,S$	5
6215,4	16084,7	K.	$2p_{16}-3,5\,S$	1	4579,35	21831,16	E. u. V.	$2p_1-1,5\,S$	8
6212,52	16092,15	R. u. P.	$2p_{11}-1,5\,S$	6	4547,71	21983,05	E. u. V.	$2p_{12}-10,5\,S$	2
6172,5	16196,4	R. u. P.	$2p_{10}-1,5\,S$	5	4501,49	22208,75	E. u. V.	$2p_{17}-6,5\,S$	1
6170,18	16202,57	R. u. P.	$2p_8-5d$	5	4433,87	22547,46	K.	$2p_{13}-8,5\,S$	2
6128,81	16311,63	R. u. P.	$2p_9-1,5\,S$	3	4309,15	23200,03	E. u. V.	$2p_{17}-8,5\,S$	2
6121,72	16330,85	R. u. P.	$2p_2-10,5\,S$	2	4150,02	24089,59	E. u. V.	$1,5\,S-3d$	1
6101,12	16385,98	R. u. P.	$2p_3-5,5\,S$	3	2562,2	39017,4	E. u. V.	$2p_{11}-1,5\,s$	6
6067,27	16477,39	R. u. P.	$2p_9-4,5\,S$	1	2512,2	39793,9	E. u. V.	$2p_8-1,5\,s$	3
6043,26	16542,87	R. u. P.	$2p_5-5,5\,S$	8	2452,9	40755,6	E. u. V.	$2p_3-1,5\,s$	1
6025,18	16592,50	R. u. P.	$2p_{16}-4,5\,S$	4	2233,5	44758,6	E. u. V.	$2p_1-1,5\,s$	1
5999,07	16664,73	R. u. P.	$2p_{17}-3,5\,S$	4					

(Vergleiche hierzu „Argon" in H. Kaysers Handb. d. Spektroskopie 5, 67, 1910).

nach Linien $1,5\,s-2\,p_5$ im Anschluß an Tabelle II ergab $1,5\,s-2\,p_5 = 40755,4$; beob. 40755,6; und $1,5\,s-2\,p_1 = 44757,2$; beob. 44758,6. (Siehe hierzu Tabelle IV.)

Die Reduktion auf „Luft international" wurde mittels einer Tabelle von H. Kayser (Handb. d. Spektroskopie 6, 891, 1912) vorgenommen[7]), während zur Reduktion auf Vakuum die Tabelle in Kaysers Handb. d. Spektroskopie 2, 514, 1902 benutzt wurde. Die von K. W. Meißner[8]) gegebenen Linien sind von ihm selbst zu Wellenzahlen in Vakuum umgerechnet.

Ein Stern bedeutet, daß die betreffende Linie zum blauen Spektrum gerechnet wird. Von den Buchstaben stehen: MI, MIIa und MIIb für Meißner[8]), P. für Paschen[9]), R. für Runge[10]), R. u. P. für Runge und Paschen[11]), K. für Kayser[12]) und E. u. V. für Eder und Valenta[13]).

Die von Kayser[12]), Rydberg[14]), E. Paul-

7) Siehe auch J. M. Eder, Wiener Ber. 123, 2a, 2292, 1914.

8) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. (4) 51, 115, 1916 (MI). und diese Zeitschr 17, 549, 1916 (MIIa u. b). MIIa sind neu gemessene Linien, während die Linien MIIb ältere Beobachtungen sind, welche von Meißner kraft plausibler Überlegungen korrigiert wurden.

9) Paschen, Ann. d. Phys. (4), 27, 537, 1908.

10) Runge, Astrophys. Journ. 9, 281, 1899.

11) Runge u. Paschen, Astrophys. Journ. 8, 97, 1898.

12) Kayser, Astrophys. Journ. 4, 1, 1896; Berl. Ber. 1896, S. 551.

13) Eder u. Valenta, Denkschr. der Wien. Akad. 64, 210, 1896.

14) J. R. Rydberg, Astrophys. Journ. 6, 338, 1897.

son[15]) und K. W. Meißner[8]) gefundenen konstanten Differenzen 846,16 + 803,08 + 606,84 kamen für die oben gegebenen Serien nicht in Betracht.

Herrn Prof. Dr. F. Paschen danke ich an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Interesse und große Güte gegen mich.

Nachtrag bei der Korrektur.

Tabelle Ia.

Satellitserie, anschließend an die Tabelle I.
Grenze: $2\,p_8 = 20872{,}20$.

Beobachter	R.	R. u. P.	E. u. V.
$m = 3$	4	5	6
Int. $\lambda_{\text{Luft int.}}$ =	(1). 7206,93	(4). 6090,76	(2.) 5621,06
$\nu_{\text{vac. int.}}$ =	13871,78	16413.84	17785,40
md' =	7000,42	4458,36	3086,80

Nach der Formel von W. Ritz findet man:

$$\nu = 20872{,}20 - md'; \quad md' = \frac{109737{,}2}{(m + d' + \delta'(md'))^2};$$

$$d' = -0{,}03508; \quad \delta' = -8{,}07438 \cdot 10^{-7};$$

$m = 3$	4	5	6
$md'_{\text{ber.}}$ = 12569,2	7000,42	4458,30	3086,80
beob.—ber. = ?	0,00	+ 0,06	0,00

15) E. Paulson, diese Zeitschr. 15, 831, 1914.

Kopenhagen, im November 1919.

(Eingegangen 16. Dezember 1919.)

Über Doppelschichten und Oberflächenspannung an polarisierten Elektroden.

Von Karl F. Herzfeld.

Einleitung.

Die Annahme, daß sich an der Grenze zwischen einem Metall und einem Elektrolyten elektrische Doppelschichten ausbilden, hat sich auf mehreren Erscheinungsgebieten bewährt, außer auf dem Gebiete der eigentlichen Elektrochemie besonders bei den elektrokinetischen Erscheinungen (Endosmose, Strömungsströme usw.) und bei der Elektrokapillarität. Schon Lippmann[1]) und Helmholtz[2]) erklärten die Veränderung der Oberflächenspannung von Quecksilber beim Anlegen einer polarisierenden Kraft damit, daß die Doppelschicht wie ein Kondensator aufgeladen würde und dadurch zwischen den beiden Belegungen die Anziehungskräfte sich änderten. Sie leiteten hierfür die Gleichung ab

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -E, \tag{1}$$

wo σ die Oberflächenspannung, φ das Potential, E die Ladungsdichte der Doppelschicht bedeuten. Dieselbe Formel erhielt Planck[3]) ohne die spezielle Annahme einer Doppelschicht unter der Voraussetzung, daß der Zustand der Elektrode durch die hindurchgeleitete Elektrizitätsmenge vollständig bestimmt sei, daß also die Elektrode vollkommen polarisierbar sei, welche Annahme auch Lippmann und Helmholtz machen. Um einige Schwierigkeiten dieser sogenannten Ladungsstromtheorie zu vermeiden, nahm Warburg[4]), daß die primäre Wirkung des Stromes in einer Konzentrationsänderung an den Elektroden beruht (Leitungsstromtheorie). Diese Konzentrationsänderungen wirken nun auf die Oberflächenspannung nach der Formel von W. Gibbs[5])

$$u = -\frac{c}{RT}\frac{\partial \sigma}{\partial c}, \tag{2}$$

wo u den Unterschied zwischen der wirklich vorhandenen Salzmenge pro cm² und derjenigen Menge bedeutet, die bei überall gleichmäßiger Konzentration c vorhanden wäre. Diese letztere Theorie wurde später besonders von G. Meyer[6]) verfochten. Die Anschauung von Nernst[7]) über das Zustandekommen der Doppelschichten verminderte den Gegensatz zwischen diesen beiden Auffassungen, da in seiner Theorie die Potentialdifferenz mit der Konzentration der Ionen unmittelbar verknüpft ist. Auch zeigte er, daß sich die Oberflächenspannung mit der natürlichen Potentialdifferenz, die durch die Konzentration der Quecksilberionen bestimmt ist, in analoger Weise ändert wie mit einer äußeren polarisierenden Kraft. F. Krüger[8])

1) G. Lippmann, Pogg. Ann. 149, 547, 1873; Ann. d. chim. et de phys. (5) 5, 494, 1875; 12, 265, 1877; Wied. Ann. 11, 316, 1880.
2) H. v. Helmholtz, Ges. Abh. 1, S. 925.
3) M. Planck, Wied Ann. 44 385, 1891.
4) O. Warburg, Wied. Ann. 38, 321, 1889; 41, 1, 1890.
5) W. Gibbs, Thermodynamische Studien, S. 271; vgl. auch H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 51.
6) G. Meyer, Wied. Ann. 45, 508, 1892; 53, 845, 1894; 56, 680, 1896; 67, 433, 1899.
7) W. Nernst, Beilage zu Wied. Ann. 58, 777, 1896; Z. f. Elektroch. 4, 29, 1897.
8) F. Krüger, Gött. Nachr. S. 33, 1904.

vereinigte die Helmholtzsche und Warburgsche Anschauung, indem er neben dem Aufladungseffekt noch eine Adsorption des neutralen Quecksilbersalzes an der Metalloberfläche annahm.

Lippmann und Helmholtz hatten die Doppelschicht als einfachen Kondensator konstanter Kapazität aufgefaßt. K. Schreber[1]) und später G. Möller[2]) versuchten über ihren Bau näheren Aufschluß zu gewinnen doch berücksichtigte Möller dabei nur eine einzelne Ionengattung, während Schreber über das Verhältnis der verschiedenen Ionen falsche Annahmen machte. Möller versuchte auch die Oberflächenspannung direkt aus den elektrostatischen Kräften (ohne Vermittlung der Thermodynamik) zu berechnen. Im Jahre 1913 erschien eine Arbeit von Chapman[3]), in der dieser eine sehr vollständige Untersuchung über den Bau der Doppelschicht anstellte. Unsere Formeln (3), (4), (5), (7), (8), (10) finden sich schon bei ihm, doch hat er einige wichtige Schlußfolgerungen nicht gezogen. Er leitet auch für den Fall der natürlichen Potentialdifferenz (also ohne die Annahme einer vollständig polarisierbaren Elektrode) die Gleichung (1) ab. In letzter Zeit haben besonders die Untersuchungen v. Laues[4]) das Interesse für die Doppelschichten neu belebt, für unsere Zwecke sind besonders seine Betrachtungen[5]) über die Kräfte und Spannungen in solchen von Wichtigkeit.

In den meisten der erwähnten Arbeiten ist der Einfluß des Reststromes, der bei angelegter polarisierender Kraft stets durch das System geht, vernachlässigt. Die Polarisation läßt sich in den hier in Betracht kommenden Fällen als Konzentrationspolarisation auffassen. Sie kommt dadurch zustande, daß an der Quecksilberkathode die Quecksilberionen gemäß dem Faradayschen Gesetz ausgeschieden werden, dagegen der Strom von ihnen nur gemäß der Überführungszahl getragen wird, daher werden anfangs mehr ausgeschieden als durch den Strom nachgeliefert werden und wenn Diffusion ausgeschlossen ist, tritt Verarmung ein. Seit Auftreten der Nernstschen Theorie wird nun die Polarisation als Kraft einer Konzentrationskette aufgefaßt[6]). Wie wir sehen werden, ist diese Auffassung in bezug auf die Hg-Ionen falsch, da unmittelbar an der Elektrode stets die der Lösungstension entsprechende Konzentration herrscht und für diese einem Gleichgewicht entsprechende Kraft nur das Verhältnis der Konzentrationen an der Oberfläche selbst und tief in der Lösung maßgebend ist, nicht aber die Art, wie die Konzentration aus der einen in die andere übergeht. Für die anderen Ionen ist dagegen die übliche Auffassung richtig. Die Schätzung des Einflusses des Reststromes, wie sie z. B. Smith[1]) versucht hat, ist deshalb falsch, weil er zur Widerstandsberechnung die Konzentration in der Kapillare annimmt, die ohne Strom vorhanden ist, während für uns gerade die durch die Polarisation sehr stark geminderte Konzentration und die Ausschaltung der andern Ionen wesentlich ist, die einen viel höheren Widerstand ergibt.

Im übrigen kommt es uns im folgenden hauptsächlich darauf an, die Annahmen und Gedanken möglichst scharf herauszuschälen, während die Anwendbarkeit auf das Experiment durch die notgedrungen gemachten Annahmen stark eingeschränkt wird.

Die natürliche Polarisation.

Gegeben sei eine Quecksilberoberfläche in Berührung mit einer Lösung, in der C_1 die Konzentration der $Hg^{\cdot\cdot}_2$-Ionen, C_2 diejenige von irgendwelchen indifferenten Ionen eines zweiwertigen unedlen Metalls, etwa Kalzium oder Magnesium, C_3 die des zweiwertigen Anions, etwa des Sulfations, bedeutet. Wir müssen die Oberfläche als eben betrachten, da mir die Lösung nur für den eindimensionalen Fall gelungen ist. Die Grenze zwischen Metall und Lösung wollen wir als scharfe Trennungsebene auffassen, so daß das vollkommen praktisch leitende Quecksilber unverändert bis an sie heranreicht und dann direkt das unveränderte Lösungsmittel beginnt. Auf die Ionen sollen keine anderen als rein elektrische Kräfte wirken, auf das undissoziierte Salz überhaupt keine Kräfte. Wir nehmen die Trennungsebene zur Y-Z-Ebene und legen die positive X-Achse in die Lösung. Das Potential bezeichnen wir mit φ und legen den Nullpunkt des Potentials in unendlich großer Entfernung in die Lösung. Das Potential im Metall hat dann den Wert φ_0. Bezeichnen wir noch die Dielektrizitätskonstante des Wassers mit D, so gilt für den Zusammenhang zwischen dem Potential und der elektrischen Dichte ϱ die Poissonsche Gleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{D}\varrho \qquad (3)$$

1) K. Schreber, Wied. Ann. 53, 109, 1894.
2) G. Möller, Ann. d. Phys. 27, 665, 1908.
3) D. L. Chapman, Phil. Mag. 25, 475, 1913.
4) M. v. Laue, Jahrb. d. Rad. u. El. 15, 205, 257, 1918.
5) l. c. S. 237, 238, 263.
6) Siehe z. B. Le Blanc, Lehrbuch d. Elektrochemie, Leipzig 1914, S. 293.

1) G. W. J. Smith, Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 433, 1900.

mit den Grenzbedingungen

$$\varphi = \varphi_0 \text{ für } x = 0$$
$$\varphi = 0 \text{ für } x = \infty.$$

Die Dichte ist nun gleich der Differenz zwischen der positiven und der negativen Ladung des Volumelements, also gleich

$$2F(C_1 + C_2 - C_3),$$

F bedeutet das elektrochemische Äquivalent. Für die Konzentrationen machen wir nun mit Chapman und v. Laue den Ansatz

$$C_1 = C_{1\infty} e^{-\frac{2\varphi F}{RT}}$$
$$C_2 = C_{2\infty} e^{-\frac{2\varphi F}{RT}} \qquad (4)$$
$$C_3 = C_{3\infty} e^{+\frac{2\varphi F}{RT}}$$

der aus dem Boltzmannschen Prinzip folgt. Der Index ∞ bezieht sich stets auf die Lösung in unendlicher Entfernung, wo sie natürlich elektrisch neutral ist, also

$$C_{1\infty} + C_{2\infty} = C_{3\infty}$$

gilt, während der Index 0 sich auf die Grenzfläche bezieht. Die Bedeutung dieses Ansatzes wollen wir nun näher diskutieren.

Logarithmieren wir, so bekommen wir

$$-\varphi = \frac{RT}{2F} \lg \frac{C_1}{C_{1\infty}}$$

andererseits ergibt die Nernstsche Formel

$$-\varphi_0 = \frac{RT}{2F} \lg \frac{\gamma_1}{C_{1\infty}}.$$

Hier ist γ_1 die der Lösungstension P entsprechende Konzentration. Daraus ersehen wir, daß an der Oberfläche, an der φ gleich φ_0 ist, stets die Konzentration γ_1 herrschen muß, die der Lösungstension entspricht, und das ist bei genauerer Überlegung sehr einleuchtend. Unser Ansatz 4, der aus dem Boltzmannschen Prinzip folgt, erweitert die Nernstsche Gleichung nämlich insofern, als er nicht nur wie diese den Zusammenhang zwischen Konzentration und Potentialdifferenz genommen vom Metall bis in die Mitte der Lösung gibt, sondern den gleichen Zusammenhang auch innerhalb der Doppelschicht festlegt, wo sich sowohl Konzentration als auch Potential von Punkt zu Punkt ändern. So läßt sich die Formel (4) wortwörtlich so ableiten, wie die Nernstsche Gleichung. Da der ganze Potentialabfall in der Lösung liegt, herrscht unmittelbar an der Oberfläche das gleiche Potential wie in der Elektrode, infolgedessen ist die Arbeit zur Überführung von Ionen aus dem Metall an die Grenzfläche vom Potential unabhängig und daher dort auch die Konzentration[1]). Bilden wir die Produkte $C_1 C_3$ und $C_2 C_3$, so sind diese den Konzentrationen des entsprechenden undissoziierten Salzes proportional. Wir sehen, daß diese Konzentrationen vom Potential und damit auch vom Orte unabhängig sind, also überall den gleichen Wert haben wie in der Lösung. Das muß auch sein, da wir angenommen haben, daß auf die neutralen Moleküle von der Grenzfläche keine Kräfte ausgeübt werden. Dann lautet Gleichung (3)

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{D} 2F \left[(C_{1\infty} + C_{2\infty}) e^{-\frac{2\varphi F}{RT}} - C_{3\infty} e^{+\frac{2\varphi F}{RT}} \right] = -\frac{4\pi}{D} 2F C_{3\infty} \left(e^{-\frac{2\varphi F}{RT}} e^{+\frac{2\varphi F}{RT}} \right).$$

Wir führen jetzt folgende Abkürzungen ein:

$$y = -\varphi \frac{2F}{RT},$$
$$\xi = 2F \sqrt{\frac{4\pi C_{2\infty}}{2DRT}} \cdot x$$

und finden als Ausgangsgleichung

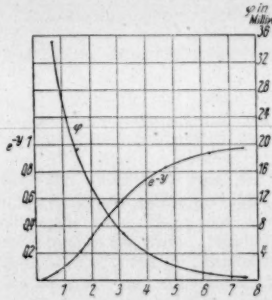
$$\frac{1}{2} \frac{d^2 y}{d\xi^2} = e^y - e^{-y}. \qquad (5)$$

Zur Integration multiplizieren wir beide Seiten mit $\frac{dy}{d\xi}$ und integrieren. Das ergibt

$$\frac{1}{4} \left(\frac{dy}{d\xi} \right)^2 = e^y + e^{-y} - 2 = \left(e^{\frac{y}{2}} - e^{-\frac{y}{2}} \right)^2. \qquad (6)$$

Neuerliche Integration liefert dann

$$y = 2 \log \tanh (\xi - \xi_0). \qquad (7)$$



Versuchen wir zu berechnen, nach welcher Strecke die Potentialdifferenz gegen die Lösung auf 1 Millivolt gefallen ist, so finden wir

1) Vgl. hierzu die analogen Betrachtungen bei Schottky, diese Zeitschr. 20, 223, 1919.

$$\sim 6 \cdot \frac{10^{-8}}{\sqrt{C_{3\infty}}}\,\mathrm{cm}\left(C \text{ in } \frac{\mathrm{Mol}}{\mathrm{Liter}}\right)$$

ξ_0 bestimmt sich aus

$$y_0 = 2 \lg \tanh(-\xi_0).$$

Im Unendlichen verschwindet y wie $-4e^{-2\xi}$. Die Feldstärke verschwindet auch $\sim e^{-2\xi}$. Die negative Seite der Doppelschicht ist dadurch gebildet, daß die positiven Ionen in geringerer Zahl, die negativen in größerer vorhanden sind als in der neutralen Lösung. Die Ladung der Doppelschichtbelegung im Metall wird

$$E = -\frac{D}{4\pi}\left[\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_0 - \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_\infty\right] =$$

$$= \frac{DRT}{4\pi \cdot 2F}\, 2F \sqrt{\frac{2\pi C_{3\infty}}{DRT}} \left(\frac{dy}{d\xi}\right)_0 =$$

$$= \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}}\, C_{3\infty} \frac{1}{\mathrm{sh}(-\xi_0)\,\mathrm{ch}(-\xi_0)} =$$

$$= \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}}\, C_{3\infty} \left(e^{-\frac{y_0}{2}} - e^{\frac{y_0}{2}}\right). \qquad (8)$$

Die Abweichung der Zahl der Ionen gegenüber derjenigen, die vorhanden wäre, wenn überall die gleichmäßige neutrale Lösung sich erstrecken würde, beträgt

$$u = \int_0^\infty (C_1 + C_2 + C_3 - 2C_{3\infty})\, dx =$$

$$= C_{3\infty} \int_0^\infty (e^y + e^{-y} - 2)\, dx =$$

$$= \frac{C_{3\infty}}{2F} \sqrt{\frac{DRT}{2\pi C_{3\infty}}} \int_0^\infty [\tanh^2(\xi - \xi_0) -$$

$$- 1 + \mathrm{cotgh}^2(\xi - \xi_0) - 1]\, d\xi =$$

$$= \frac{1}{2F} \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}}\, C_{3\infty} [\tanh(\xi - \xi_0) +$$

$$+ \mathrm{cotgh}(\xi - \xi_0)]_0^\infty = +$$

$$+ \frac{1}{2F} \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}}\, C_{3\infty} \left(e^{-\frac{y_0}{2}} + e^{+\frac{y_0}{2}} - 2\right) = +$$

$$+ \frac{1}{2F} \sqrt{\frac{DRTC_{3\infty}}{2\pi}} \left(e^{\frac{y_0}{4}} - e^{-\frac{y_0}{4}}\right)^2. \qquad (9)$$

1) Es bedeuten sh, ch, tangh, cotgh den hyperbolischen Sinus, Cosinus, Tangens, Cotangens.

2) Über diese, sich ganz an v. Laue anschließende Rechnung, sei noch folgendes gesagt. Unser Ansatz ergibt direkt gar keine Kräfte parallel zur Oberfläche, denn

$$p_{xy} = \frac{1}{8\pi} (\mathfrak{E}_x \mathfrak{D}_y)$$

ist wegen $\vartheta_y = 0$ Null (p ist der Spannungstensor). Eine Oberflächenspannung kommt nur dadurch zustande, daß tatsächlich in der Nähe des Randes unser Ansatz

$$\frac{\partial}{\partial y} = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial z} = 0$$

unrichtig ist und daher dort $\mathfrak{E}$ eine Komponente senkrecht zur Oberfläche f hat, wodurch $p_{xy} \neq 0$ wird. Daß es sich um eine Randwirkung handelt, sieht man ja daraus, daß die resultierende Gesamtkraft

$$\int p_{\varrho x}\, df$$

proportional dem Umfang sein muß. v. Laue drückt diese Überlegung so aus, daß er sagt, die Oberflächenspannung habe keine Möglichkeit an der ebenen Oberfläche anzugreifen. Die explizite Berechnung der Randwirkung erspart er uns aber durch folgenden Kunstgriff. Es ist im stationären Fall

$$\int \mathrm{div}\, p\, dV = \int p_n\, do = 0,$$

wo n eine beliebige Richtung ist. Wenden wir das auf die Oberfläche der Kapillare, als Zylinder gedacht, an und setzen $n = \varrho$, den Radius des Zylinders. An der mit der Lösung in Berührung befindlichen Grundfläche ist $p_{\varrho\varrho} = 0$, an der Quecksilberoberfläche ist das Integral die gesuchte Kraft σ, $2\pi\varrho$, an der Mantelfläche

$$\int p_{\varrho\varrho}\, df = 2\pi\varrho \int p_{\varrho\varrho}\, dx.$$

So wird

$$\sigma = \int p_{\varrho\varrho}\, dx.$$

$p_{\varrho\varrho}$ setzt sich aber aus zwei Teilen zusammen, dem aus den Maxwellschen Spannungen herrührenden und dem vom Druck des Gelösten herrührenden Teil

$$2RTC \cdot 2\int C\, dx$$

ist aber u.

Mathematisch kommt das Verfahren auf eine Entwicklung der Gesamtkraft in eine Reihe nach $\frac{\text{Umfang}}{\text{Oberfläche}}$ hinaus, deren Glieder durch sukzessive Approximation berechnet werden. In der Gleichung

$$\int df\, \sigma = \int p_{\varrho\varrho}\, dx \cdot 2\pi\varrho,$$

wird rechts das Glied $o$ter Ordnung eingesetzt und ergibt so das links stehende Glied erster Ordnung.

Wir wollen nun die Kräfte berechnen, welche die Doppelschicht auf die Quecksilberoberfläche ausübt[2]). Die elektrostatischen Kräfte bestehen in einem Druck senkrecht zu den Kraftlinien, also parallel der Oberfläche gleich

$$\frac{D}{8\pi} \int_0^\infty \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx = \frac{D}{8\pi} \left(\frac{RT}{2F}\right)^2 \cdot 2F \sqrt{\frac{2\pi C_{3\infty}}{DRT}}$$

$$\int_0^\infty \left(\frac{dy}{d\xi}\right)^2 d\xi = \frac{RT}{2} \frac{1}{2F} \sqrt{\frac{DRTC_{3\infty}}{2\pi}}$$

$$\int_0^\infty \left(e^{-\frac{y}{2}} - e^{\frac{y}{2}}\right)\left(\frac{dy}{d\xi}\right) d\xi = -RT \frac{1}{2F}$$

$$\sqrt{\frac{DRTC_{3\infty}}{2\pi}} \left[e^{-\frac{y}{2}} + e^{\frac{y}{2}}\right]_{y_0}^0 = -$$

$$- \frac{RT}{2F} \sqrt{\frac{DRTC_{3\infty}}{2\pi}} \left(2 - e^{-\frac{y_0}{2}} - e^{\frac{y_0}{2}}\right)$$

und in einem Zug

$$\frac{D}{8\pi}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_0^2 = \frac{2\pi}{D} E^2 = RTC_{3\infty}\left(e^{-\frac{y_0}{2}} - e^{\frac{y_0}{2}}\right)^2 =$$

$$= RT(C_{01} + C_{02} + C_{03} - 2C_{3\infty})$$

senkrecht dazu, also senkrecht zu der Oberfläche. Dazu kommt der Molekulardruck senkrecht zur Oberfläche gleich

$$RT(C_{01}+C_{02}+C_{03}),$$

das gibt zu dem erwähnten Zug addiert einfach den normalen osmotischen Druck $2RTC_3$, senkrecht zur Oberfläche, der also nicht vom Potential abhängt und sich überhaupt nicht bemerkbar macht. Parallel der Oberfläche kommt zu dem erwähnten elektrostatischen Druck die vom Molekulardruck des Ionenüberschusses herrührende Kraft RTu dazu, das ist dem Vorzeichen und dem Betrage nach gleich dem oben berechneten Druck senkrecht zu den Kraftlinien. Man findet so für die Oberflächenspannung

$$\sigma = \sigma_0 - 2RTu = \sigma_0 - \frac{2RT}{2F}\sqrt{\frac{DRTC_{3\infty}}{2\pi}}\left(e^{-\frac{y_0}{4}} - e^{\frac{y_0}{4}}\right)^2. \qquad (10)^1)$$

Diese Formel ist nun mit der von Chapman abgeleiteten identisch und man rechnet leicht nach, daß für sie sowohl die Lippmann-Helmholtz-Planckschе Gleichung als auch die Gibbs-Warburgsche gilt[2]). Dieselben stimmen also für den Fall der natürlichen Potentialdifferenz überein, sowohl untereinander wie mit der direkten Berechnung der Oberflächenspannung. Die Gültigkeit unserer Formeln erstreckt sich allerdings nur soweit, wie die Gültigkeit des Boltzmannschen Prinzips, es darf also die Konzentration nirgends sehr groß werden, d. h.

$$C_{1\infty}e^{y_0},\ C_{2\infty}e^{y_0},\ C_{3\infty}e^{-y_0} < 10^{-3}.$$

Adsorptionspotential.

In den elektrokinetischen Erscheinungen machen sich an der Grenzfläche von festen Körpern und bewegten Flüssigkeiten Potentialdifferenzen bemerkbar, die seit Helmholtz[3]) darauf zurückgeführt werden, daß die in der Flüssigkeit liegende Belegung einer Doppelschicht von der Flüssigkeit mitgenommen wird. Es ergibt sich das experimentelle bemerkenswerte Resultat, daß die Potentialdifferenzen alle von der gleichen Größenordnung, etwa 0,05 Volt sind. v. Smoluchowski hat die Ansicht ausgesprochen, daß nur ein Teil des ganzen Potentialabfalls von der Flüssigkeitsbewegung erfaßt wird und versucht damit zu erklären, warum diese Potentiale alle so klein gegenüber den üblichen elektrochemischen sind. Allerdings beziehen sich alle diese Messungen auf feste Isolatoren, während die einfachen Nernstschen Vorstellungen nur auf Elemente, besonders Metalle, bequem anwendbar sind. Man könnte daran denken, unsere Rechnungen auf diesen Fall anzuwenden. Doch spricht dagegen der von Billiter[1]) gefundene Umstand, daß sich das Vorzeichen dieser Potentialdifferenz bei einem Potentialwert gegen die Normalelektrode umkehrt, der nach unseren sonstigen Kenntnissen nicht dem Nullpunkt des Potentials entspricht. An unserer Formel sehen wir aber, daß das Potential erst im Unendlichen ein Minimum besitzt, eine Umkehr des Vorzeichens vom y also nur bei einer Umkehr des Vorzeichens von y_0 sich ermöglichen läßt. Daraus scheint hervorzugehen, daß noch andere Kräfte außer den rein elektrischen angenommen werden müssen. An Stelle von Formel (4) treten dann folgende

$$C_1 = C_{1\infty}e^{y-\frac{V_1}{RT}},$$
$$C_2 = C_{2\infty}e^{y-\frac{V_2}{RT}},$$
$$C_3 = C_{3\infty}e^{-y-\frac{V_3}{RT}}.$$

Die Größen V_1, V_2, V_3 bedeuten dabei die Potentialfunktionen der nichtelektrischen Kräfte, die auf die Ionen ausgeübt werden. Jetzt sind die Produkte C_1C_3 und C_2C_3 nicht mehr vom Orte unabhängig, die Konzentrationen des neutralen Quecksilber- bzw. Magnesiumsalzes sind also proportional

$$e^{-\frac{V_1+V_3}{RT}},\quad e^{-\frac{V_2+V_3}{RT}}$$

wenigstens wenn wir annehmen, daß das chemische Gleichgewicht durch die äußeren Kräfte nicht beeinflußt wird.

V_1+V_2 bzw. V_2+V_3 ist dann die Potentialfunktion der Oberflächenkräfte, die auf das neutrale Quecksilbersalz- bzw. Magnesiumsalzmolekül einwirken. Leider läßt sich die dann an Stelle von Gleichung (3) tretende Formel nicht integrieren. Doch wäre es möglich, daß sich auf diese Weise innerhalb der Doppelschicht eine Nullstelle für das Potential erhalten läßt. Unsere Schlußfolgerung, daß die Konzentration an der Oberfläche vom äußeren Potential unabhängig ist, wird aber dadurch nicht geändert, wenn auch die Bedeutung der Lösungstension eine andere wird, da ein Teil der nichtelektrischen Arbeit beim Überführen der Ionen aus dem Metall in die Lösung noch nach dem Verlassen der Metalloberfläche zu leisten ist.

1) Bei Chapman steht F statt $2F$, da er mit einwertigen Ionen rechnet.

2) Die Differentiation ist im ersten Fall nach φ_0 bei festem $\varepsilon_{3\infty}$, im zweiten nach $\varepsilon_{3\infty}$ bei festem φ auszuführen. Die Lippmannsche Gleichung gibt also ohne den Zusatz des Ions 2 nicht mehr.

3) H. v. Helmholtz, I. Ges. Abh. 855; siehe besonders H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 225 f.; M. v. Smoluchowski in Graetz, Handbuch der Elektrizität, Leipzig 1913, Bd. 2, S. 361.

1) J. Billiter, Drudes Ann. 11, 913, 1903; Zeitschr. f. Elektroch. 8, 638, 1902; Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 307, 1903; 48, 513, 1904; 49, 709, 1904; 51, 167, 1905.

Zur Erklärung der eben erwähnten Potentiale hat H. Freundlich[1]) die Adsorptionspotentiale heranzuziehen versucht. Er scheint die Auffassung zu haben, daß dieselben neben den Nernstschen Potentialen auftreten und wegen ihrer geringeren Größe für gewöhnlich keine Rolle spielen[2]). Doch scheint mir die Trennung zwischen Nernstschen und Adsorptionspotentialen überhaupt nicht berechtigt. Betrachten wir zuerst Quecksilber in einer Quecksilbersalzlösung, so ist für die Gesamtpotentialdifferenz zwischen Metall und Lösung nur die Arbeit maßgebend, die beim Überführen der Ionen aus dem Innern des Metalls in das Innere der Lösung geleistet wird, unabhängig davon, wie sich diese Arbeit längs des Weges verteilt. Aus dieser Arbeit folgt aber die Nernstsche Potentialdifferenz, ohne daß für eine andere Platz bleibt. Man könnte höchstens die oben erwähnte Arbeit in drei Teile teilen. Erstens Überführung der Ionen aus dem Innern des Metalls in die unmittelbar an das Metall angrenzende Schicht der Lösung, zweitens Weiterbeförderung unter Durchlaufen der vorerwähnten Oberflächenpotentialdifferenz V_1, drittens Expansion auf die gewünschte Konzentration. Da man aber den letzten Teil stets zur Nernstschen Potentialdifferenz rechnet $\left(\text{rührt von ihm ja der Teil } \frac{RT}{F}\log C \text{ her}\right)$, so könnte man höchstens von dem von der Konzentration unabhängigen Teil die unter 2 genannte Arbeit V_1 abspalten und diese als Adsorptionspotential bezeichnen. Ganz analog liegen die Verhältnisse, wenn man das indifferente Ion betrachtet; auch hier ist der Potentialunterschied durch die Arbeit des Herausschaffens der Ionen aus dem gebildeten Amalgam in die Lösung vollständig bestimmt. Ja, sogar beim Anion müssen wir die gleichen Betrachtungen anstellen, auch hier wird sich, wenn auch in ganz minimaler Menge, das Anion im Elektrodenmetall lösen, und zwar in solcher Menge, daß wieder die Potentialdifferenz sich aus der Arbeit beim Herausschaffen in die Lösung berechnet. Die Messungen und damit auch die Bemerkung von Freundlich bezieht sich allerdings in erster Linie auf Isolatoren, jedoch kann man auch diesen prinzipiell wohl eine Lösungstension zuschreiben, so daß eine logische Trennung zwischen Nernstschem und Adsorptionspotential kaum berechtigt ist.

(Fortsetzung folgt.)

1) H. Freundlich, l. c., S. 245; vgl. dagegen v. Elisafoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 79, 385, 1912.
2) l. c., S. 249.

Zur Theorie der Halbschatten-Polarimeter.

(Mitteilung aus der optischen Anstalt C. P. Goerz, Berlin Friedenau.)

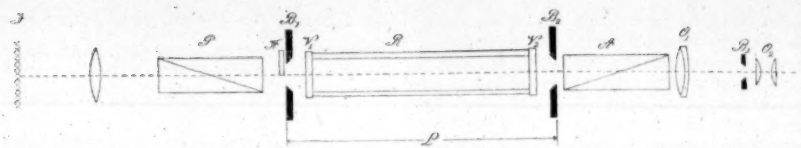
Von Hans Schulz.

§ 1.

Die Halbschatten-Polarimeter lassen sich in zwei Klassen teilen: 1. Polarimeter, deren Halbschattenvorrichtung stets streng linear polarisiertes Licht erzeugt und 2. solche, deren Halbschattenvorrichtung elliptisch polarisiertes Licht aussenden kann. Zur ersten Klasse gehören die Polarimeter nach Jellet-Cornu, Lippich und das vierteilige Kontrast-Polarimeter nach Lummer. Zur zweiten Klasse zählen: das Polarimeter nach Laurent und das von Lummer vorgeschlagene Polarimeter[1]), welches die bei Totalreflexion und Silberreflexion entstehenden Phasendifferenzen zur Erzeugung der Halbschattenwirkung benutzt. Lippich zeigte, daß ein wesentlicher Unterschied in der Wirkung dieser beiden Klassen von Polarimetern nachzuweisen ist[2]). Während bei dem mit streng linear polarisiertem Licht arbeitenden Polarimeter die Empfindlichkeit im wesentlichen nur von dem Halbschattenwinkel und der physiologischen Empfindlichkeit des Auges für die betreffende Farbe abhängt, also mit variabler Wellenlänge nur langsam sich ändert, ist bei Polarimetern der zweiten Klasse die Empfindlichkeit bei gegebenen Halbschatten sehr stark von der Wellenlänge abhängig, weil mit geringer Änderung derselben eine sehr schnelle Änderung der Elliptizität des auftretenden Lichtes verknüpft ist. Überdies macht sich bei den Apparaten der zweiten Klasse in ihrer jetzigen Bauart der Übelstand bemerkbar, daß der gemessene Drehungswinkel stets mit einem merkbaren systematischen Fehler behaftet ist, der von der spektralen Intensitätsverteilung in der benutzten Lichtquelle, von der im Apparat erzeugten Elliptizität, von der absoluten Größe des Drehungswinkels und der Rotationsdispersion der gemessenen Substanz abhängig ist, so daß die Apparate der zweiten Klasse für wissenschaftlich strenge Messungen nicht verwendet werden dürften.

Ginge streng homogenes paralleles Licht durch die Polarimeter, so würde jeder beliebige Apparat die gleiche Drehung anzeigen und nur die Empfindlichkeit würde bei den Apparaten der zweiten Klasse etwas geringer sein können,

1) Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik, Band II (Optik), herausgeg. von O. Lummer, Braunschweig 1907, S. 1028 29.
2) Lippich, Sitzungsber. d. math.-nat. Klasse d. Akademie d. Wiss., Wien 1891, S. 695—724.



als bei denen der ersten Klasse. Die Bedingung, welche die Theorie an die Apparate der zweiten Klasse stellt, daß nämlich die durch die Halbschattenvorrichtung erzeugte Phasendifferenz genau gleich der halben Wellenlänge des benutzten Lichtes ist, daß also das auftretende Licht auch bei ihnen streng linear polarisiert ist, kann technisch nie erfüllt werden, es würde dies fordern, daß bei den Laurent-Apparaten die Dicke der Quarzplatte, die Planparallelität, die Achsenlage in der Platte, bei den Lummer-Apparaten der Einfallswinkel an der Silberfläche genau dem theoretischen Wert entspricht, und daß ferner das Material der Quarzplatte beim Laurentschen und das Glasprisma beim Lummerschen Apparat absolut spannungsfrei ist. Abgesehen von dieser Forderung, der man immerhin bis zu einem gewissen Grade Rechnung tragen kann, ist zu bedenken, daß jede Lichtquelle einen endlichen, wenn auch kleinen Wellenlängenbezirk umfaßt, so daß bei den Apparaten der zweiten Klasse schon aus diesem Grunde das aus der Halbschattenvorrichtung austretende Licht alle Formen des elliptisch polarisierten Lichtes annehmen muß. Bei Voraussetzung parallelen Strahlenganges hat nun Lippich die oben angeführten Fehler der Apparate der zweiten Klasse abgeleitet. Da elliptisch polarisierte Strahlen keine vollständige Auslöschung ergeben, so folgt, daß ihr Einfluß um so mehr hervortritt, je mehr die Phasendifferenz wächst. Weil nun die Einstellung ohne drehende Substanz (Nullstellung) bedingt ist durch die spektrale Intensitätsverteilung in der Lichtquelle und die Apparatkonstanten, und weil bei zwischengeschalteter drehender Substanz durch ihre Rotationsdispersion, wie leicht ersichtlich, die Intensitätsverteilung des austretenden Lichtes geändert wird, so muß der gemessene Drehungswinkel zweifellos mit einem Fehler behaftet sein. Überdies wird der gemessene Drehungswinkel von Apparat zu Apparat verschieden sein, da es nie möglich sein wird, zwei Laurentsche Platten vollkommen identisch zu machen. Nach Angaben von Lippich findet man bei Messungen von Drehungswinkeln mit Hilfe des Laurentschen Apparats Fehler von 45″ bezw. 82″ bei einem absoluten Drehungswinkel von 24° gegenüber den Angaben eines Lippichschen Polarimeters, während nach der Theorie sogar bei 22° Drehung Fehler von 160″ möglich sind.

§ 2.

Es ist nun noch eine zweite Fehlerquelle vorhanden, die aber sowohl für die Apparate der ersten, als auch der zweiten Klasse in Betracht kommt, wenn auch für beide mit verschiedenem Gewicht. Wie aus obigen Ausführungen hervorgeht, hat Lippich nur den Fehler berücksichtigt, der durch die endliche spektrale Breite der Lichtquelle bei streng parallelem Strahlengang veranlaßt wird. Der Einfluß der Neigung der Lichtstrahlen gegen die Achse des Apparates ist wohl erwähnt, aber nicht behandelt worden. Ich möchte im folgenden auf diesen Fehler eingehen, der sich bei vollkommen monochromatischer Beleuchtung infolge der Divergenz der Strahlenbündel bemerkbar macht. Es sei Fig. 1 die schematische Darstellung eines Polarisationsapparates. Von der Lichtquelle gehen Strahlen aus, die der Reihe nach den Polarisator P, die Halbschattenvorrichtung H, die Polarisatorblende B_1, das Rohr R mit den Verschlußplatten v_1 und v_2, die Analysatorblende B_2, den Analysator A, das Objektiv O_1 des Beobachtungsfernrohres, die Gesichtsfeldblende B_3 und das Okular O_2 durchsetzen. Von dem Beleuchtungssystem, welches sich zwischen Polarisator und Lichtquelle befindet, werde, weil es für die vorliegenden Untersuchungen unwesentlich ist, abgesehen. Die Linse O_1 des Fernrohres bildet nun die Blendenebene B_1 in der Ebene B_3 ab. Es werden somit sämtliche, von einem Punkte S der Blendenebene B_1 ausgehenden Strahlen in einem Punkte S' der Ebene B_3 vereinigt, soweit sie nicht durch die Analysatorblende B_2 vernichtet werden. Ist L der Abstand zwischen Polarisator- und Analysatorblende, l die Länge des Polarisationsrohres, N der Brechungsindex der in der Röhre befindlichen Substanz und b der Durchmesser der Polarisatorblende, B derjenige der Analysatorblende, so folgt, daß der größte Winkel ν, den ein dem Strahlenkegel MSN' angehörender Strahl mit der Achse des Apparates bilden kann, durch die Beziehung

$$\operatorname{tg} \nu = \frac{b + B}{2\left(L - \frac{l(N-1)}{N}\right)}$$

gegeben ist.

Für die bei Polarisationsapparaten gebräuchlichen Abmessungen ergibt sich nun bei einem Blendendurchmesser $B = b = 7$ mm

L	l	ν_0	ν
230 mm	200 mm	$1^0\,44'\,35''$	$2^0\,27'\,16''$
430 „	400 „	$0^0\,55'\,58''$	$1^0\,21'\,6''$
630 „	600 „	$0^0\,38'\,12''$	$0^0\,55'\,58''$

wobei ν_0 den größten möglichen Winkel bei leerem Rohr, ν denjenigen bei gefülltem Rohr bedeutet und der Brechungsindex der Füllungsflüssigkeit den Wert 1,5 hat. Es zeigt sich, daß die Werte von ν bzw. ν_0 immerhin merkbare Beträge annehmen können.

Ein Strahl vom Neigungswinkel $\alpha < \nu$ möge nun von einem Punkte S der Analysatorblende ausgehen; sein Schwingungszustand sei durch die Amplituden seiner vertikalen und horizontalen Komponenten v bzw. h und die Phasendifferenz δ zwischen diesen Komponenten gegeben. Ist der Winkel, welchen die parallel zur Achse des Apparates durch den Strahl gelegte Ebene mit der Horizontalebene bildet, gleich ϑ, so ist der Strahl vollkommen bestimmt. Die eben definierte Ebene ist dann gleichzeitig die Einfallsebene für den Strahl an der Vorderfläche der Verschlußplatte v_1. Um den Einfluß der Brechung an dieser Ebene zu ermitteln, müssen die Komponenten v und h parallel und senkrecht zur Einfallsebene zerlegt werden. Wird der Phasenwinkel mit χ bezeichnet, so wird der Schwingungszustand der Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene:

$$a_\parallel = v \cdot \cos\vartheta \cos\chi - h \cdot \sin\vartheta \cdot \cos(\chi + \delta)$$
$$a_\perp = v \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\chi + h \cdot \cos\vartheta \cdot \cos(\chi + \delta).$$

Es seien $\varrho_\parallel$ und $\varrho_\perp$ die Fresnelschen Koeffizienten der Amplitudenänderungen bei Brechung an der Außenfläche der Verschlußplatten, $c_\parallel$ und $c_\perp$ diejenigen bei Brechung an den Innenflächen, welche mit der Flüssigkeit im Kontakt sind. Bezeichnet α den Einfallswinkel an der Außenfläche, n den Brechungsindex der Verschlußplatten, N den Brechungsindex der Flüssigkeit, so ist, wenn α klein ist:

$$\varrho_\parallel = \frac{2\sqrt{n}}{n+1}\left\{1 - \left[\frac{\alpha(n-1)}{2n}\right]^2\right\}$$
$$\varrho_\perp = \frac{2\sqrt{n}}{n+1}\left\{1 + \left[\frac{\alpha(n-1)}{2n}\right]^2\right\}$$
$$\varsigma_\parallel = \frac{2\sqrt{nN}}{n+N}\left\{1 - \left[\frac{\alpha(n-N}{2n}\right]^2\right\}$$
$$\varsigma_\perp = \frac{2\sqrt{nN}}{n+N}\left\{1 + \left[\frac{\alpha(n-N}{2n}\right]^2\right\}.$$

Die parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponenten sind dann nach Eintritt in die Flüssigkeit

$$b_\parallel = a_\parallel \varrho_\parallel$$
$$b_\perp = a_\perp \varrho_\perp.$$

Der Strahl möge in der Flüssigkeit um den Winkel Δ gedreht werden. Nach Durchlaufen der Flüssigkeit ist dann die parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene der Innenfläche der Verschlußplatte v_2 polarisierte Komponente

$$c_\parallel = b_\parallel \cos\Delta + b_\perp \cdot \sin\Delta$$
$$c_\perp = b_\parallel \sin\Delta + b_\perp \cdot \cos\Delta.$$

Nach dem Verlassen der zweiten Verschlußplatte sind diese

$$d_\parallel = c_\parallel \varrho_\parallel \varsigma_\parallel$$
$$d_\perp = c_\perp \varrho_\perp \varsigma_\perp.$$

Bezieht man diese Komponenten wieder auf die Horizontale und Vertikale als Achsen, so folgt

$$H = -d_\parallel \cdot \sin\vartheta + d_\perp \cos\vartheta$$
$$V = d_\parallel \cos\vartheta + d_\perp \sin\vartheta.$$

Hieraus folgt

$$H = -v \sin\Delta \cos\chi \cdot \varrho_\perp \varsigma_\perp \varrho_\parallel \varsigma_\parallel +$$
$$+ v \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\Delta \cos\chi (\varrho_\perp{}^2 \varsigma_\perp{}^2 - \varrho_\parallel{}^2 \varsigma_\parallel{}^2) +$$
$$+ h \cos\Delta \cos(\chi + \delta)[\cos^2\vartheta \cdot \varrho_\perp{}^2 \varsigma_\perp{}^2 +$$
$$+ \sin^2\vartheta \varrho_\parallel{}^2 \varsigma_\parallel{}^2]$$
$$V = +h \sin\Delta \cos(\chi + \delta) \varrho_\perp \varsigma_\perp \varrho_\parallel \varsigma_\parallel +$$
$$+ v \cdot \cos\Delta \cos\chi [\cos^2\vartheta \varrho_\parallel{}^2 \varsigma_\parallel{}^2 + + \sin^2\vartheta \varrho_\perp{}^2 \varsigma_\perp{}^2] +$$
$$+ h \cdot \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\Delta \cos(\chi + \delta)[\varrho_\perp{}^2 \varsigma_\perp{}^2 - \varrho_\parallel{}^2 \varsigma_\parallel{}^2].$$

Es ist nun

$$\varrho_\parallel{}^2 \varsigma_\parallel{}^2 = \frac{16 n^2 N}{(n+1)^2 (n+N)^2}\left\{1 - \frac{\alpha}{2}\left[\left(\frac{n-1}{n}\right)^2 + \left(\frac{n-N}{n}\right)^2\right]\right\}$$

$$\varrho_\perp{}^2 \varsigma_\perp{}^2 = \frac{16 n^2 N}{(n+1)^2 (n+N)^2}\left\{1 + \frac{\alpha}{2}\left[\left(\frac{n-1}{n}\right)^2 + \left(\frac{n-N}{n}\right)^2\right]\right\}$$

$$\varrho_\parallel \varsigma_\parallel \varrho_\perp \varsigma_\perp = \frac{16 n^2 N}{(n+1)^2 (n+N)^2}.$$

Läßt man den Proportionalitätsfaktor

$$\frac{16 N n^2}{(n+1)^2 (n+N)^2}$$

fort, so folgt, wenn man noch abkürzend setzt

$$\varphi = \left(\frac{n-1}{n}\right)^2 + \left(\frac{n-N}{n}\right)^2$$

$$\varrho_\parallel{}^2 \varsigma_\parallel{}^2 = 1 - \frac{\alpha^2 \varphi}{2},$$

$$\varrho_\perp{}^2 \varsigma_\perp{}^2 = 1 + \frac{\alpha^2 \varphi}{2},$$

$$\varrho_\parallel \varsigma_\parallel \varrho_\perp \varsigma_\perp = 1,$$

woraus dann folgt

$$H = -v \sin \Delta \cos \chi + h \cdot \cos \Delta \cdot \cos (\chi + \delta) + \\ + \frac{\alpha^2 \varphi}{2} \left\{ v \cdot \sin 2\vartheta \cos \chi + h \cdot \cos 2\vartheta \cos (\chi + \delta) \right\}$$

$$V = v \cos \Delta \cdot \cos \chi + h \sin \Delta \cos (\chi + \delta) + \\ + \frac{\alpha^2 \varphi}{2} \cos \Delta \left\{ - v \cdot \cos 2\vartheta \cos \chi + \right. \\ \left. + h \sin 2\vartheta \cos (\chi + \delta) \right\}.$$

Der Drehungswinkel Δ ist, da er eine Funktion der Dicke der durchsetzten Schicht ist, selbst vom Neigungswinkel abhängig. Es ist

$$\Delta = \Delta_0 \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{2 N^2} \right\},$$

wenn durch Δ_0 die Drehung für parallel zur Achse des Apparats verlaufende Strahlen bezeichnet wird. Bei Einführung von Δ_0 folgt:

$$H = -v \sin \Delta_0 \cdot \cos \chi + h \cdot \cos \Delta_0 \cos (\chi + \delta) + \\ + \frac{\alpha^2 \varphi}{2} \left\{ v \cdot \cos \chi \cdot \cos \Delta_0 \left(\varphi \sin 2\vartheta - \frac{\Delta_0}{N^2} \right) + \right. \\ \left. + h \cdot \cos (\chi + \delta) \left[\varphi \cos \Delta_0 \cos 2\vartheta - \frac{\Delta_0 \sin \Delta_0}{N_2} \right] \right\}$$

$$V = v \cdot \cos \Delta_0 \cdot \cos \chi + h \cdot \sin \Delta_0 \cos (\chi + \delta) + \\ + \frac{\alpha^2}{2} \left\{ - v \cos \chi \left[\varphi \cos \Delta_0 \cos 2\vartheta + \frac{\Delta_0 \sin \Delta_0}{N^2} \right] + \right. \\ \left. + h \cos (\chi + \delta) \cos \Delta_0 \left[\varphi \sin 2\vartheta + \frac{\Delta_0}{N^2} \right] \right\}.$$

Bildet die Schwingungsrichtung des Analysators mit der Horizontalen den Winkel η, so folgt für die Amplitude der den Analysator verlassenden Schwingung

$$A = H \cdot \cos \eta - V \sin \eta$$

oder

$$A = -v \cdot \cos \chi \sin (\eta + \Delta_0) + h \cos (\chi + \delta) \cos \\ (\eta + \Delta_0) + \frac{\alpha^2}{2} \left\{ v \cdot \cos \chi \left[\varphi \cos \Delta_0 \sin (\eta + 2\vartheta) - \right. \right. \\ \left. \frac{\Delta_0 \cos (\eta + \Delta_0)}{N^2} \right] + h \cos (\chi + \delta) \\ \left. \left[\varphi \cos \Delta_0 \cos (\eta + 2\vartheta) - \frac{\Delta_0 \sin (\eta + \Delta_0)}{N^2} \right] \right\}.$$

Also ergibt sich für die Intensität

$$I = v^2 \sin^2 (\eta + \Delta_0) + h^2 \cos^2 (\eta + \Delta_0) - \\ - 2 h v \sin (\eta + \Delta_0) \cos (\eta + \Delta_0) \cos \delta + \\ + \alpha^2 \left\{ - v^2 \sin (\eta + \Delta_0) \left[\varphi \cos \Delta_0 \sin (\eta + 2\vartheta) - \right. \right. \\ \left. - \frac{\Delta_0}{N^2} \cos (\eta + \Delta_0) \right] + h^2 \cos (\eta + \Delta_0) \\ \left[\varphi \cos \Delta_0 (\cos \eta + 2\vartheta) - \frac{\Delta_0}{N^2} \cos (\eta + \Delta_0) \right] + \\ + v \cdot h \cos \delta \left[\varphi \cos \Delta_0 \sin (2\vartheta - \Delta_0) - \right. \\ \left. \left. - \frac{\Delta_0}{N^2} \cos^2 (\eta + \Delta_0) \right] \right\}.$$

Für den betrachteten Strahl der einen Hälfte ist somit

$$I = f(v_1, h_1, \delta_1, \eta),$$

wo in den Konstanten der Funktion die Bestimmungsstücke des Strahles α und δ und die Konstanten Δ_0, N, η enthalten sind. Für den analog verlaufenden Strahl der anderen Gesichtsfeldhälfte ist

$$I_2 = f(v_2, h_2, \delta_2, \eta).$$

Die Gleichheitsstellung η muß nun, wie eine einfache Überlegung zeigt, gegeben sein durch

$$\eta = -\Delta_0 + \varepsilon,$$

wo ε einen so kleinen Winkel bezeichnet, daß die zweiten und höheren Potenzen vernachlässigt werden können. Setzt man nun für die eine Hälfte des Gesichtsfeldes

$$h_1 = \sin \xi \\ v_1 = \cos \xi$$

und für die andere

$$h_2 = p \cdot \sin \xi \\ v_2 = -p \cdot \cos \xi$$

und nimmt für das erste Feld linearpolarisiertes Licht an ($\delta_1 = 0$), so tritt Gleichheit der Intensitäten der zugeordneten Strahlen ein, wenn

$$\varepsilon = \frac{\operatorname{tg} \xi}{2} \cdot \frac{1 - p^2}{1 + p^2 \cos \delta_2} + \frac{\alpha^2}{2} \left\{ \operatorname{tg} \xi \frac{1 - p^2}{1 + p^2 \cos \delta_2} \varphi \cdot \right. \\ \cdot \cos \Delta_0 \cos (2\vartheta - \Delta_0) + \varphi \cos \Delta_0 \sin (2\vartheta - \Delta_0) - \\ \left. - \frac{\Delta_0}{N^2} \right\}.$$

Bei jeder Messung wird nun zunächst die Nullstellung ermittelt ($\Delta_0 = 0$) und dann die Drehung. Die Differenz der zugehörigen Analysatorablesungen gibt den Drehungswinkel. Es folgt also, daß der Fehler in der Messung des Drehungswinkels gegeben ist durch

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{\alpha^2}{2} \left\{ \operatorname{tg} \xi \cdot \frac{1 - p^2}{1 + p^2 \cos \delta} \varphi \sin \Delta_0 \right. \\ \left. \sin (2\vartheta - \Delta_0) - \varphi \sin \Delta_0 \cos (2\vartheta - \Delta_0) - \frac{\Delta_0}{N^2} \right\}.$$

Der für die betrachteten Strahlen sich ergebende Fehler in der Messung des Drehungswinkels Δ_0 ist also abhängig

1. von dem Quadrat des Neigungswinkels α, welchen der Strahl mit der Achse des Apparats bildet. Je länger der Apparat ist, desto kleiner ist der mögliche Neigungswinkel und somit auch der Fehler der Messung,
2. von der Größe des Halbschattenwinkels,
3. von der Elliptizität des im Halbschattenfelde ausgehenden Lichtes. Der Einfluß auf den Fehler der Messung ist umso größer, je größer die Elliptizität ist. Auch bei streng linear polarisiertem Licht verschwindet das erste Glied in der Klammer nicht. Es verschwindet

nur dann, und der Fehler ist dann gleichzeitig vom Halbschattenwinkel unabhängig, wenn die Intensität in beiden Halbschattenfeldern gleich groß ist ($p = 1$),

4. vom Drehungswinkel der gemessenen Substanz.

Die obige Ableitung gilt nun zunächst nur für ein Strahlenpaar. Für den bei der Messung wirklich auftretenden Fehler würde ein Mittelwert zu bilden sein. Und zwar würde zunächst der Mittelwert über das ganze von den konjugierten Punkten ausgehende Strahlenbündel in Betracht kommen. Ferner würde die Wirkung sämtlicher Punkte der anvisierten Halbschattenfelder zu berücksichtigen sein. Dabei würde den in einer schmalen Zone längs der Trennungslinie liegenden Punkten der größte Einfluß zuzumessen sein. Eine strenge theoretische Ableitung des Fehlers wird somit zur Unmöglichkeit und es kann sich nur darum handeln, die Größe des Fehlers einigermaßen abzuschätzen.

Bedenkt man, daß für jedes von einem Punkt ausgehende Strahlenbündel der größte Teil der Energie außerhalb des Zentralstrahls sich fortpflanzt, und damit deren Einfluß überwiegt, daß ferner für Punkte mit zunehmendem Abstand von der Mitte des Gesichtsfeldes der Fehler wegen der wachsenden Unsymmetrie der Strahlenbündel wächst, und daß sogar für den in der Achse des Apparats gelegenen Punkt der Fehler nicht völlig verschwinden kann, so wird sich der Fehler nicht zu groß ergeben, wenn man annimmt, daß bei jeder Mittelwertbildung der mittlere Fehler sich auf die Hälfte des Höchstfehlers reduziert. Es folgt dann bei Berücksichtigung der oben abgeleiteten Grenzwerte ν

$$\overline{\varepsilon - \varepsilon_0} = \frac{\nu^2}{8}\left\{\operatorname{tg}\xi\,\frac{1-p^2}{1+p^2\cos\delta}\,\varphi\sin^2\Delta_0 - \right.$$
$$\left. - \varphi\sin\Delta_0\cos\Delta_0 - \frac{\Delta_0}{N^2}\right\}.$$

Der erste Summand in der Klammer kann nur dann wesentlichen Einfluß haben, wenn der Drehungswinkel Δ_0 groß ist. Für kleines Δ_0 folgt

$$\overline{\varepsilon - \varepsilon_0} = \frac{\nu^2}{8}\Delta_0\left\{\operatorname{tg}\xi\,\frac{1-p^2}{1+p^2\cos\delta}\,\varphi\cdot\Delta_0 - \varphi - \frac{1}{N^2}\right\}.$$

Für das Vorzeichen des Fehlers werden stets das zweite und dritte Glied maßgebend sein, da sowohl $\operatorname{tg}\xi$ als auch

$$\frac{1-p^2}{1+p^2\cos\delta}$$

im allgemeinen kleiner als eins sind. Nur für $\delta > \frac{\pi}{2}$ wird der Bruch $\frac{1-p^2}{1+p^2\cos\delta} > 1$ und somit sein Einfluß größer. Da aber im durchgelassenen Licht sämtliche Werte von δ vorkommen, wird an Stelle von δ mit großer Näherung der Wert $\frac{\pi}{2}$ eingeführt werden können, so daß der Bruch den Wert $(1-p^2)$ für elliptisch polarisiertes Licht annimmt, während für linear polarisiertes der Wert $(1-p^2):(1+p^2)$ gilt.

Es mögen nun einige Zahlenbeispiele gegeben werden. Es sei

$\nu = 2^0$; $\xi = 10^0$; $p = 0{,}8$, $N = 1{,}33$, $n = 1{,}5$ und $\Delta_0 = 20^0$.

Dann wird

$$\overline{\varepsilon - \varepsilon_0} = -\,7{,}2''$$

also ein Fehler, der bei exakten Messungen sehr wohl in Betracht kommt (der Einfluß des ersten Gliedes ist dabei unmerklich). Wird der Drehungswinkel größer, so wächst damit auch der Fehler; für $\Delta_0 = 90^0$ z. B. ist, wenn die übrigen Angaben die gleichen bleiben

$$\overline{\varepsilon - \varepsilon_0} = -\,29{,}2'',$$

während die entsprechenden Fehlerwerte für $\nu = 1^0$ (entsprechend einem Rohr von 600 mm) sich ergeben

$$\Delta_0 = 20^0 \qquad \overline{\varepsilon - \varepsilon_0} = -\,1{,}8''$$
$$\Delta_0 = 90^0 \qquad \overline{\varepsilon - \varepsilon_0} = -\,7{,}3''.$$

Der wesentlichste Einfluß ist also in der Zunahme der Länge der drehenden Schicht mit zunehmendem Neigungswinkel zu suchen. Es läßt sich nun hieraus vor allem eine einfache Beziehung zwischen der Ablesungsgenauigkeit F der Apparate, ihrer Länge und der Blendendurchmesser entwickeln. Wie aus Obigem hervorgeht, ist für Rohre von 200 mm Länge ($\nu = 2^0$ etwa) die größte Ablesungsgenauigkeit, welche von systematischen Fehlern nicht beeinflußt wird, vorausgesetzt, daß die sonstige Bauart des Apparats fehlerfrei ist, 30 Sekunden. Mithin ist für diese Apparate als Teilung des Analysatorkreises $^1/_{100}{}^0$ möglich. Die Beziehung, welche die größtmöglichste Ablesungsgenauigkeit für Apparate der Länge L angibt, ist somit

$$F > \frac{(b+B)^2\,\Delta_0}{32L^2}\cdot 0{,}67,$$

wo b, B, L und Δ_0 die angegebenen Bedeutungen haben. Nimmt man als Grenze der zu bestimmenden Drehungswinkel $\Delta = 90^0 = \frac{\pi}{2}$, so folgt

$$F > \frac{(b+B)^2\,\pi}{64L^2}\cdot 0{,}67,$$

wobei dann F den Wert im Bogenmaß ergibt.

Soll also bei einem Apparat eine Ablesungsgenauigkeit von $^1/_{1000}{}^0$ erzielt werden, so ist die Gesamtlänge und die Blendengröße gegeben durch die Beziehung

$$B + b = 0{,}023\, L$$

oder für $b = B$:

L	b
230 mm	2,6 mm
430 „	4,9 „
630 „	7,2 „

Erst bei Apparaten von mehr als 400 mm Blendenabstand läßt sich für die üblichen Blendengrößen eine Genauigkeit von $^1/_{1000}{}^0$ erreichen.

(Eingegangen 21. Juni 1919.)

Ableitung der chemischen Konstanten mehratomiger Gase aus dem Planckschen Wahrscheinlichkeitsbegriff.

Von Léon Schames.

§ 1. Während für einatomige Gase der Wert der chemischen Konstanten genau bekannt ist, ist dies bisher, trotz der schönen Arbeiten von Sackur[1]) und Tetrode[2]), für mehratomige Gase noch nicht mit gleicher Sicherheit der Fall. Auf den schwachen Punkt im Resultat dieser Arbeiten wollen wir eingehen, nachdem wir zuvor in allgemeiner Form die chemische Konstante mehratomiger Gase für so hohe Temperaturen, daß der Quanteneffekt nicht mehr merkbar ist (vgl. den folgenden Artikel) aus dem Planckschen Wahrscheinlichkeitsbegriff abgeleitet haben, wobei wir uns ganz und gar an die übersichtliche und elegante Ableitung der chemischen Konstanten einatomiger Gase von Planck[3]) anlehnen. Allgemein — und dementsprechend ergänzungsbedürftig — bleibt unsere Ableitung insofern, als wir hier nicht versuchen wollen, weiterzugehen und das Elementargebiet der Wahrscheinlichkeit streng zu bestimmen. Wir wollen dies vielmehr durch Vergleich unseres Resultats mit dem Sackur-Tetrodeschen ableiten, wobei wir dann auf den erwähnten schwachen Punkt stoßen werden.

§ 2. Wir haben N gleichartige Moleküle mit 3 Freiheitsgraden der Translation und ebenso vielen der Rotation. Der Zustandsraum wird also gebildet von 3 Koordinaten x, y, z mit den dazugehörenden Momenten $m\xi$, $m\eta$, $m\zeta$ und den 3 Winkelkoordinaten ϑ, f, φ mit den dazugehörenden Winkelmomenten Pp, Qq, Rr (m Masse P, Q, R die 3 Hauptträgheitsmomente, ξ, η, ζ, bzw. p, q, r die Komponenten der Translations- bzw. Rotationsgeschwindigkeit). Das Elementargebiet ist also

$$G_3 = m^3 PQR \int d\sigma, \tag{1}$$

wobei

$$dx\, dy\, dz \cdot d\xi\, d\eta\, d\zeta \cdot d\vartheta\, df \cdot d\varphi \cdot dp\, dq\, dr = d\sigma. \tag{2}$$

Die Verteilungsdichte w ändert sich beim idealen Gas nur sehr wenig von einem Elementargebiet zum andern, so daß sich die Summierung über alle Elementargebiete durch die Integration über den ganzen Zustandsraum ersetzen läßt. Es wird dann

$$\Sigma w_1 = \frac{m^3 PQR}{G_3} \int w\, d\sigma = 1. \tag{3}$$

Aus der Planckschen Entropiegleichung:

$$S = -kN \Sigma w_1 \log w_1 \tag{4}$$

folgt dann

$$S_3 = -kN \frac{m^3 PQR}{G_3} \int w \log w\, d\sigma. \tag{5}$$

Durch w ist die Energie E des Gases bestimmt. Ist E_0 die unveränderlich gedachte innere Energie der ruhenden Moleküle, so wird:

$$E - E_0 = \frac{N}{2} \frac{m^3 PQR}{G_3} \int \left\{ m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \right. \\ \left. + Pp^2 + Qq^2 + Rr^2 \right\} w\, d\sigma. \tag{6}$$

Die Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts, $\delta S = 0$, führt zu

$$w = \alpha \cdot e^{-\beta' \left\{ m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + Pp^2 + Qq^2 + Rr^2 \right\}}. \tag{7}$$

wo α und β' Konstante sind (β bei Planck $= \beta' m$). Ihre Größe ergibt sich aus E und dem Volumen V

$$V = \int\int\int dx\, dy\, dz. \tag{8}$$

(2), (3) und (8) liefern:

$$\frac{G_3}{m^3 PQR} = \alpha V \overbrace{\int\int\int}^{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\pi} \overbrace{\int\int\int}^{0}^{2\pi} \overbrace{\int\int\int}^{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta' \left\{ m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + Pp^2 + Qq^2 + Rr^2 \right\}} d\xi\, d\eta\, d\zeta \cdot d\vartheta\, df\, d\varphi \cdot dp\, dq\, dr \tag{9}$$

1) O. Sackur, Ann. d. Phys. **40**, 87, 1913.
2) H. Tetrode, Amst. Proc. **17**, 1167, 1915.
3) M. Planck, Vorl. über die Theorie der Wärmestrahlung, S. 125 ff., 1913.

Nach dem Vorgang Kirchhoffs[1]) setzen wir

$$\xi\sqrt{m}=\xi',\quad \eta\sqrt{m}=\eta',\quad \zeta\sqrt{m}=\zeta',$$
$$p\sqrt{P}=p',\quad q\sqrt{Q}=q',\quad r\sqrt{R}=r',$$

dann können wir das Integral in (9) auswerten und erhalten

$$\frac{G_3}{m^{3/2}(PQR)^{1/2}}=\alpha V\left(\frac{\pi}{\beta'}\right)^3 \tag{10}$$

und aus (6)

$$E-E_0=\frac{N}{2}\alpha V\,\frac{3\,m^{3/2}(PQR)^{1/2}}{G_3}\,\frac{1}{\beta'}\left(\frac{\pi}{\beta'}\right)^3. \tag{11}$$

Also ist

$$\alpha=\frac{G_3}{(PQR)^{1/2}V}\left(\frac{3N}{2\pi m^{3/2}(E-E_0)}\right)^3 \tag{12}$$

$$\beta'=\frac{3N}{2(E-E_0)} \tag{13}$$

und nach (5)

$$S_3=kN\ln\left\{\frac{(PQR)^{1/2}Vm^{3/2}}{G_3}\left(\frac{2\pi e(E-E_0)}{3N}\right)^3\right\}. \tag{14}$$

Für die chemische Konstante $a\left(=\frac{a}{kN}\text{ bei Planck}\right)$ folgt hieraus

$$a_3=\ln\left\{\frac{kN}{eG_3}(PQR)^{1/2}m^{3/2}(2\pi k)^3\right\}. \tag{15}$$

Für die zweiatomigen Gase spezialisieren wir aus (14) und (15) ($P=Q$, $R=0$)

$$S_2=kN\ln\left\{\frac{PVm^{3/2}}{G_2}\left(\frac{4\pi e(E-E_0)}{5r}\right)^{5/2}\right\} \tag{16}$$

und

$$a_2=\ln\left\{\frac{kN}{eG_2}Pm^{3/2}(2\pi k)^{5/2}\right\} \tag{17}$$

und schließlich für die einatomigen Gase

$$S_1=kN\ln\left\{\frac{V}{G_1}\left(\frac{4\pi em(E-E_0)}{3N}\right)^{3/2}\right\} \tag{18}$$

$$a_1=\ln\left\{\frac{kN}{eG_1}(m\,2\pi k)^{3/2}\right\}, \tag{19}$$

letztere Werte in vollständiger Übereinstimmung mit denen Plancks.

§ 3. Die Größe des Elementargebiets der Wahrscheinlichkeit G bestimmen wir nun durch den Vergleich mit anderen Formeln für die chemische Konstante. Für einatomige Gase folgt, da hierfür bekanntlich

$$a_1=\ln\frac{(2\pi mk)^{3/2}k}{h^3} \tag{20}$$

$$G_1=\frac{Nh^3}{e}; \tag{21}$$

für zweiatomige Gase, für die das Sackur-Tetrodesche Resultat streng ist,

$$a_2=\ln\frac{(2\pi mk)^{3/2}k\cdot 2\pi kP\cdot 4\pi}{h^5}, \tag{22}$$

folgt

$$G_2=\frac{Nh^5}{e\,4\pi}. \tag{23}$$

Für die beiden hinzutretenden Freiheitsgrade der Rotation des zweiatomigen Moleküls tritt also pro Freiheitsgrad das Glied

$$\ln\frac{2\pi\sqrt{2kP}}{h}$$

hinzu. Es scheint uns logisch, daß das Glied für den dritten Freiheitsgrad der Rotation beim drei- und mehratomigen Molekül sich — abgesehen von den individuellen Werten P, Q, R — von den beiden ersten nicht unterscheidet, so daß wir hätten

$$a_3=\ln\frac{(2\pi mk)^{3/2}k\,(8\pi^2k)^{3/2}\sqrt{PQR}}{h^6} \tag{24}$$

und mithin

$$G_3=\frac{Nh^6}{e\,(4\pi)^{3/2}}. \tag{25}$$

Beim Sackur-Tetrodeschen Resultat für die chemische Konstante drei- und mehratomiger Gase bedingt hingegen der dritte Rotationsfreiheitsgrad ein um $\sqrt{\pi}$ größeres Glied, als die beiden ersten, was uns also nicht richtig erscheint, und was mithin die eingangs erwähnte Schwäche dieses Resultats ist.

Frankfurt a/M., 3. August 1919.

(Eingegangen 10. August 1919.)

1) G. Kirchhoff, Vorl. über die Theorie der Wärme, S. 170, 1894.

Chemische Konstante, Trägheitsmoment des Moleküls und Quantentheorie der Gase.

Von Léon Schames.

§ 1. Ist die chemische Konstante mehratomiger Gase im Gebiet, in dem einerseits der Quanteneffekt, andererseits die inneren Freiheitsgrade unmerklich sind, numerisch bekannt, so läßt sich daraus das Trägheitsmoment berechnen. Das so erhaltene Resultat wollen wir mit denjenigen anderer Autoren vergleichen. Dann wollen wir weiter aus der chemischen Konstante der Rotation deren charakteristische Temperatur ableiten, welche in der — noch nicht

Tabelle I.

	O_2	CO	N_2	CO_2	H_2O
i_χ nach Langen	0,54	— 0,04	— 0,05	— 0,406	— 1,930
$10^{40} \cdot P$ bzw. $\sqrt[3]{PQR}$ { nach Gl. (2) bzw. (3)	31,2	10,07	9,91	5,80	1,365
„ anderen Autoren	7,51		10,06		1,382
char. Temp. Θ_r { nach Gl. (4) bzw. (5)	1,29	4,01	4,07	6,95	20,5
aus Rotationsspektrum		4,00			29,2

eindeutig festgelegten — den Quantenabfall der Rotation bestimmenden Funktion auftritt. In vollkommener Analogie hierzu wird uns die chemische Konstante der Translation zu deren charakteristischen Temperatur führen; das ist also die Größe, die den Abfall der Translationswärme des entarteten Gases beherrscht.

§ 2. Die chemische Konstante einatomiger Gase a_1, oder allgemeiner die chemische Konstante der Translation beliebiger Gase a_t ist [Gl. (20) des voranstehenden Artikels]

$$a_t = \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2} k}{h^3}. \qquad (1)$$

Bei Einführung gewöhnlicher Logarithmen und des Druckes in Atmosphären gehe a in i über. Dann wird mit $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$, $k = 1{,}347 \cdot 10^{-16}$, $N = 6{,}17 \cdot 10^{23}$

$$i_t = -1{,}608 + \frac{3}{2} \lg M. \qquad (1a)$$

Die chemische Konstante mehratomiger Gase wird dann

$$a_z = a_t + a_r,$$

wobei für zweiatomige Gase nach Gl. (22) voranstehenden Artikels

$$a_{r2} = \ln \frac{8\pi^2 k P}{h^2}, \qquad (2)$$

bzw.

$$i_{r2} = 38{,}394 + \lg P, \qquad (2a)$$

für drei- und mehratomige Gase nach (24)

$$a_{r3} = \frac{3}{2} \ln \frac{8\pi^2 k (PQR)^{1/3}}{h^2} \qquad (3)$$

bzw.

$$i_{r3} = 57{,}592 + \frac{1}{2} \lg PQR. \qquad (3a)$$

In einer demnächst zu veröffentlichenden größeren Arbeit über das Dampfdruckproblem habe ich u. a. eine Methode entwickelt, um bei genügend bekannten kalorischen Daten i_χ aus den Dampfdrucken der Flüssigkeit bis zum kritischen Punkt durch graphische Integration zu bestimmen. Die so ermittelten Werte stimmen gut mit denen überein, die Langen[1]) unlängst aus den Dampfdrucken der festen Substanz im Gültigkeitsgebiet des idealen Gasgesetzes berechnet hat; hingegen sind die in letzterer Arbeit aus chemischen Gleichgewichten berechneten Werte noch recht unzuverlässig (vgl. dort die Abweichungen beim O_2 und hier weiter unten beim H_2) und schließen wir diese deshalb hier von der Betrachtung aus.

Zum Vergleich haben wir in Tabelle I unter die hier berechneten Werte des Trägheitsmoments für O_2 und N_2 die von Laski[1]) gesetzt. Diese sind mittels des Bohr-Debyeschen Modells berechnet und fußen auf Daten (spez. Wärmen) im Gebiet hoher Temperaturen (1200 bis 2800°), während unsere Werte auf Dampfdrucken, also auf Temperaturen unterhalb der kritischen basieren. Für N_2 ist die Übereinstimmung sehr gut, hingegen gehen die beiden Werte bei O_2 stark auseinander. Das Bohr-Debyesche Modell bestätigt sich hiernach sehr wohl beim N_2, nicht aber beim O_2. Für CO scheint das Trägheitsmoment anderweitig noch nicht berechnet; jedoch stimmt der hier gegebene Wert mit dem Rotationsspektrum vorzüglich überein (vgl. den nächsten Paragraphen). Auf CO_2 werden wir demnächst zurückkommen.

Für H_2O hat Hettner[2]) die Trägheitsmomente — von zwei verschiedenen Standpunkten aus — aus dem Rotationsspektrum berechnet. Ausgehend von der neueren Planckschen Fassung der Quantentheorie (kontinuierliche Absorption) fand Hettner als mittleres Trägheitsmoment $\sqrt[3]{PQR} = 2{,}48 \cdot 10^{-40}$, während die weitergehende Fassung der Quantentheorie ihn zu denselben Trägheitsmomenten führte, die schon Eucken[3]) benutzte. Aus diesen folgt der in der Tabelle verzeichnete Wert. Man sieht, daß er mit dem hier berechneten sehr gut übereinstimmt. *Die Berechnung des Trägheitsmomentes aus der chemischen Konstanten entscheidet also eindeutig zugunsten der weitergehenden Fassung der Quantentheorie.*

In Tabelle II wollen wir verschiedene Ausgangswerte (unterstrichen) verschiedener Autoren

1) A. Langen, Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 25, 1919.

1) G. Laski, Diese Zeitschr. **20**, 269, 1919.
2) G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 545, 1918.
3) A. Eucken, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 1195, 1913.

für H_2 und die hieraus berechneten Werte zusammenstellen; da sich H_2 im ganzen Dampfdruckgebiet „einatomig" verhält, läßt sich die chemische Konstante seines normalzweiatomigen Zustands i_2 nur auf anderem Wege ableiten.

Tabelle II.

H_2 nach	Langen	Debye	Reiche[1])
chem. Konst. i_2	$-3{,}767$	$-3{,}30$	$-3{,}38$ bis $-3{,}43$
Trägheitsmoment $P \cdot 10^{40}$	0,10	0,29	0,23 „ 0,21
char. Temp. Θ_r	410	140	170 „ 190

Das aus dem Langenschen Wert der chemischen Konstanten berechnete Trägheitsmoment ist bestimmt zu klein; die mittleren Werte von Reiche dürften wohl der Wirklichkeit am nächsten kommen.

§ 3. Die Berechnung der chemischen Konstanten — und mithin auch des Trägheitsmoments — ist von „der Quantentheorie der Gase" vollkommen unabhängig, ein Umstand, auf den kürzlich erst Stern[2]) wieder mit Nachdruck hingewiesen hat. Umgekehrt läßt sich nun aber die Quantentheorie der Gase aus dem Wert der chemischen Konstanten entwickeln. Die charakteristische, den Quantenabfall der Rotation beherrschende Temperatur Θ_r ist für zweiatomige Gase

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 k P} \tag{4}$$

bzw. für drei- und mehratomige Gase[3])

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 k (PQR)^{1/3}}. \tag{5}$$

Aus den Gleichungen (2) und (3) folgt dann

$$\ln \Theta_r = -a_{r2} \tag{4a}$$

bzw.

$$\ln \Theta_r = -\frac{2}{3} a_{r3}. \tag{5a}$$

Das so berechnete Θ_r ist in unseren Tabellen enthalten. Nernst und seine Mitarbeiter setzen

$$\Theta_r = \beta \nu_r. \tag{6}$$

Um aber einerseits Übereinstimmung mit dem Ansatz von Ehrenfest[4])

$$\left.\begin{aligned} \nu &= n\,\nu_r \\ \nu_r &= \frac{h}{4\pi^2 P}, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

andererseits Übereinstimmung mit dem aus dem Rotationsspektrum abgeleiteten ν zu erhalten, ist es nötig, statt (6) zu setzen

$$\Theta_r = \frac{\beta \nu}{2} \tag{6a}$$

bzw. für drei- und mehratomige Moleküle

$$\Theta_r = \frac{\beta}{2} (\nu_1 \nu_2 \nu_3)^{1/3}. \tag{6b}$$

Für CO gibt v. Bahr[1]) $\lambda_R = 365\ \mu$, für H_2O gibt Hettner $\nu_1 = 0{,}75 \cdot 10^{12}$, $\nu_2 = 1{,}73 \cdot 10^{12}$, ν_3[2]) $= 1{,}33 \cdot 10^{12}$, was zu den in Tabelle I angeführten Werten von Θ_r führt.

Θ_r ist ein Maß für den Abfall der Rotationswärme, und zwar darf man diesen Abfall oberhalb etwa $\beta\nu_r = 1$, d. h. nach (6a) von $T \sim 2\Theta_r$ an vernachlässigen; hier beginnt also das Gebiet, in welchem mit der chemischen Konstanten a_2 gerechnet werden darf.

§ 4. Der einfache Zusammenhang zwischen dem Rotationsquanteneffekt und der chemischen Konstanten legt einen ähnlich einfachen zwischen dieser und dem Translationsquanteneffekt nahe. Es handelt sich also noch darum, die charakteristische Temperatur der Translation Θ_t abzuleiten, welche im Quantenabfall der Translationswärme beim entarteten Gas auftreten wird. Zu diesem Zweck gehen wir auf den Ausdruck für die Translationsentropie zurück [Gl. (18) und (21) voranstehenden Artikels]. Einfache Umformung ergibt

$$S_t = kN \left\{ \frac{3}{2} \ln e T \frac{2\pi m k}{h^2} \left(\frac{eV}{N}\right)^{2/3} \right\}. \tag{8}$$

Dem Glied 4π bzw. $(4\pi)^{3/2}$ bei der Rotation entspricht also bei der Translation das Glied $\left(\frac{eV}{N}\right)^{-1/3}$, so daß wir vollkommen analog mit (4) und (5) erhalten:

$$\Theta_t = \frac{h^2}{2\pi m k} \left(\frac{N}{eV}\right)^{2/3}, \tag{9}$$

oder mit (6b)

$$\nu_t = \frac{h}{\pi m} \left(\frac{N}{eV}\right)^{2/3}, \tag{10}$$

wobei ν_t das algebraische Mittel aus drei „Schwingungszahlen der Translation" ist. Abgesehen von dem durch die Differenz zwischen (6) und (6a) bedingten Faktor 2 findet Nernst[3])

1) F. Reiche, Ann. d. Phys. **58**, 657, 1919.

2) O. Stern, Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 66, 1919.

3) Die zu (4) vollkommen analoge Gleichung (5) ergibt sich nur aus unserer chemischen Konstanten (3) bzw. (24) voranstehenden Artikels, während der Sackur-Tetrodesche Wert einen um $\sqrt[3]{\pi}$ vergrößerten Nenner ergeben würde.

4) P. Ehrenfest, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 451, 1913.

1) E. v. Bahr, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 728, 1913.

2) G. Hettner, l. c. S. 493.

3) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen d. neuen Wärmesatzes 1918, S. 166.

aus seinem speziellen Modell der Gasentartung einen verhältnismäßig ähnlichen Wert.

Θ_t ist ein Maß für den Abfall der Translationswärme, also für den Quanteneffekt des entarteten Gases. Der Effekt ist also — wie bekannt — um so größer, je kleiner V ist. Im Grenzfall des idealen Gases ($V = \infty$) verschwindet dieser Quanteneffekt.

Frankfurt a. M., 6. August 1919.

(Eingegangen 10. August 1919.)

Über unipolare Leitung an Kristallen.

Von F. Streintz und A. Wesely.

In einem in dieser Zeitschrift[1]) erschienenen Nachruf auf Ferdinand Braun schreibt H. R.: „1875 entdeckte er die unipolare Stromleitung der Schwefelmetalle, eine Erscheinung, deren Natur trotz vieler mühevoller Arbeiten von ihm und anderen noch immer rätselhaft geblieben ist. Nach vielen Jahren hat er ihr eine wichtige technische Anwendung in dem Kristalldetektor der drahtlosen Telegraphie gegeben."

Vor einigen Jahren sind eingehende Untersuchungen über das Verhalten metallisch aussehender Kristalle von Sulfiden im Schließungskreise einer elektromotorischen Kraft angestellt worden[2]). Vielleicht ist es auf ihrer Grundlage möglich, einer Lösung des Rätsels näher zu kommen.

Der gemessene Widerstand eines Kristalles besteht aus der Summe zweier Widerstände. Der eine kommt dem Erz selbst zu und soll sein Eigenwiderstand σ genannt werden, der andere entsteht an den Grenzflächen mit der metallischen Zuleitung, ist unter dem Namen Übergangswiderstand bekannt und soll mit u bezeichnet werden. Der Eigenwiderstand hat sich stets, soweit es gelungen ist, ihn in reiner Form zu erhalten, als klein erwiesen, so daß man annehmen kann, daß er sich unmittelbar an jenen der Metalle anschließt. Man erhielt, um drei Beispiele anzugeben, für Bleiglanz $10^4\,\sigma < 14{,}2$, für Schwefelkies < 23, für Silberglanz < 67 Ohm. Das Ungleichheitszeichen wurde gewählt, um auszudrücken, daß auch noch in diesen Zahlen ein geringer Übergangswiderstand steckt. Der Eigenwiderstand befolgt das Ohmsche Gesetz und hängt von der Temperatur in derselben Weise ab, wie der der Metalle. Für Bleiglanz beträgt der Temperaturkoeffizient 0,005, für Schwefelkies 0,0023 bis 0,0035.

Der Übergangswiderstand dagegen wird von der Temperatur mehr oder weniger stark beeinflußt, gehorcht nicht dem Ohmschen Gesetze und läßt sich befriedigend durch die Beziehung zur Temperatur

$$u_t = u_0\, e^{-at}$$

ausdrücken. Es ist somit der Gesamtwiderstand w_t bei einer Temperatur von t^0 C gegeben durch

$$w_t = \sigma_0 (1 + at + \beta t^2) + u_0\, e^{-at}.$$

Unter gewöhnlichen Verhältnissen überwiegt der Übergangswiderstand derart, daß der Eigenwiderstand vernachlässigt, also $w = u$ gesetzt werden kann.

Der Übergangswiderstand wird in ähnlicher Weise, wie von der Temperatur, auch von der Stromstärke beeinflußt, außerdem hängt er ab vom Druck, unter dem der Kristall gegen die Zuleitungen gepreßt wird, von der Dauer der Berührung mit ihnen und endlich von der Natur des Metalles, aus dem sie bestehen. Die Ursache dieses Verhaltens wurde Gasschichten zugeschrieben, die zwischen Metall und Kristall gelagert sind. Für diese Annahme spricht, daß ein Sulfidkristall auf einer polierten Goldfläche einen Hof erzeugt (bei Silberglanz bereits bei Zimmertemperatur), bei höheren Temperaturen aber einen rotbraunen Fleck hervorruft, der sein Entstehen offenbar der Bildung von Schwefelgold verdankt. Wird Silberglanz von Quecksilber umspült, so zeigte es sich, daß die Kristallflächen versilbert wurden, während auf dem Quecksilber kleine Stückchen einer roten Substanz auftauchten, woraus also auf einen chemischen Umsatz entsprechend der Gleichung

$$Ag_2S + Hg = HgS + Ag_2$$

geschlossen werden konnte. Noch sei ein Versuch erwähnt, der seinerzeit nicht beschrieben worden ist. Wird in der Anordnung von Wesely[1]) ein Kristallzylinder aus Silberglanz in die trennende Glasplatte des Glastroges eingekittet, seine Grundflächen mit einer Klinge abgeschabt und der Trog sofort mit Quecksilber gefüllt, das Platinelektroden zur Leitung beliebiger Ströme durch den Kristall aufnimmt, so ergibt sich trotz dieser Vorsichtsmaßregeln zuerst noch ein beträchtlicher Übergangswiderstand. Steigert man die Stromstärke allmählich — es geschah dies mit Strömen bis zu 15 Weber, dann entsteht von Zeit zu Zeit ein

1) Diese Zeitschr. **19**, 537, 1918.

2) F. Streintz u. A. Wellik, diese Zeitschr. **12**, 845, 1911; **13**, 162, 1912; F. Streintz, diese Zeitschr. **13**, 673, 1912; A. Wesely, diese Zeitschr. **14**, 76, 1913; F. Streintz, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **10**, 221, 1913; F. Streintz, Ann. d. Phys. (IV) **44**, 545, 1914.

1) A. Wesely, diese Zeitschr. **14**, 77, 1913.

eigentümlich schmorendes Geräusch und es treten winzige Bläschen, meist war eine Seite des Troges bevorzugt, aus der Quecksilberfläche. Mit dem Auftreten der Bläschen erfolgte eine zuweilen ruckweise Abnahme des Widerstandes. Durch die Stromwärme, die sich fast ausschließlich an den Grenzflächen entwickelt, werden eben die daselbst festgehaltenen Gase in Freiheit gesetzt.

Aus diesen Erscheinungen kann geschlossen werden, daß ein Schwefelmetall von einer Atmosphäre umgeben ist, die durch seine Verdampfung gebildet wird. Die Dampftension des schon bei Zimmertemperatur wenig harten Silberglanzes scheint nun eine verhältnismäßig große zu sein, weshalb es nur unter Anwendung besonderer Geduld gelingt, ihn von seiner Atmosphäre zu befreien und damit vom Übergangswiderstand zu reinigen.

Bleiglanz ist härter, die Tension seines Dampfes bei gleichen Umständen wahrscheinlich geringer, sein Übergangswiderstand, der aber gleichfalls von Temperatur und Stromstärke, nur in geringerem Grade, sehr beeinflußt wird, wesentlich kleiner. Dasselbe gilt für die noch härteren Kristalle Schwefelkies, Magnetkies und Arsenkies, desgleichen für den Oxydkristall Eisenglanz (Fe_2O_3). Nach der Annahme entstehen somit zu beiden Seiten des Kristalles Plattenkondensatoren (K_1, K_2 der Fig. 1) mit dem Gase als Dielektrikum. Diese

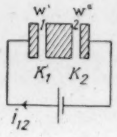


Fig. 1.

„Molekularkondensatoren" besitzen eine sehr große Kapazität.

Der scheinbare Übergangswiderstand besteht somit aus zwei Teilen, die an beiden Grundflächen des Kristalles auftreten. Vernachlässigt man σ, so kann man für den Übergangswiderstand setzen:

$$w = w' + w'',$$

wobei w' von w'' im allgemeinen verschieden sein wird. Lag der Kristall im Stromkreise zwischen amalgamierten Goldplatten, so konnte wahrgenommen werden, daß eine Goldfläche erhitzt wurde, während die andere kalt blieb oder sich nur mäßig erwärmte.

Der Einfluß, den das als Stromzuleitung verwendete Metall auf den Übergangswiderstand ausübt, ist verschieden. An Elektroden von Platin, Gold und Quecksilber entsteht der größte Übergangswiderstand, an Silber und Messing ist er geringer, an Blei, besonders im amalgamierten Zustande, am kleinsten. Zu erklären ist das Verhalten damit, daß die erstgenannten Metalle Schwefelverbindungen bilden, die Nichtleiter sind, dagegen Silber und Blei als Sulfide Leiter bilden und Messing durch seinen Anteil an Kupfer wenigstens zum Teil auch ein leitendes Sulfid abgibt.

Auf Grund dieser Erfahrungen erscheint es als erste Aufgabe, festzustellen, ob und inwieweit eine Beziehung zwischen dem Übergangswiderstand und der unipolaren Leitung vorhanden ist. Eine kurze Kritik einer Theorie, die unipolare Leitung durch das Auftreten einer galvanischen Polarisation an den Grenzflächen zu erklären, soll vorausgeschickt werden

Die Unhaltbarkeit einer elektrochemischen Theorie.

In einer jüngst veröffentlichten sorgfältigen Untersuchung bestätigt Fräulein Székely[1]) die Anschauung, daß die Wirkung eines Kontaktdetektors durch seine Unipolarität hervorgerufen werde. Gestützt auf eine Dissertation O. Weigels[2]) versucht sie, eine Erklärung auf elektrochemischer Grundlage zu geben. An der Berührungsstelle des Detektors soll eine Flüssigkeitshaut vorhanden sein, durch deren elektrolytische Leitung Polarisation entsteht. Zum Vergleich diente ein kleines Element, bestehend aus Graphit als positivem, aus einem Bleiglanzkristall als negativem Pol in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure. Die mit dem Leitungsdrahte verbundenen Enden waren elektrolytisch verkupfert. Es zeigte sich, daß diesem Element Eigenschaften mit dem Bleiglanz-Graphit-Detektor gemeinsam waren. Die Analogie ist gewiß keine zufällige. In einer polarisierten Zelle bedecken die durch die Zersetzung entwickelten Gase die Elektroden. Es entstehen Kondensatoren, so daß in der Zelle neben einer elektrolytischen auch eine dielektrische Polarisation wirksam wird, die besonders in Fällen hervortritt, wo die mit dem schwereren Gase beladene Anode sehr klein ist und auf hohes Potential gebracht wird. Auf dieses Verhalten wurde bereits im Jahre 1888 aufmerksam gemacht[3]).

Eine Wiederholung des Versuches mit der Zelle kam in folgender Weise zur Ausführung.

1) A. Székely de Doba, Wien. Ber. IIa, 127, 719, 1918.
2) O. Weigel, Diss. Stuttgart 1905.
3) F. Streintz, Wied. Ann. 34, 753—754. 1888.

Ein Stäbchen von Gaskohle und ein kurzer Stift von gepreßtem Bleiglanzpulver standen einander sehr nahe in einem Glasrohr gegenüber, das eine sehr verdünnte Kochsalzlösung enthielt. Die Elektroden waren an den Verbindungsstellen mit den Drähten gleichfalls verkupfert. Das Element wurde in einen Stromkreis zum Weston-Voltmeter und 1000 Ohm Widerstand geschaltet. Als anfängliche elektromotorische Kraft konnten noch 0,3 Volt Spannung ermittelt werden, die rasch polarisiert waren. Kohle war positiver Pol. (Wurde Kohle mit blankgescheuertem Blei vertauscht, so zeigte sich PbS elektronegativ mit etwa 0,2 Volt gegen Pb, verhielt sich also qualitativ wie PbO_2.) Die Zelle wurde nun mit zwei Akkumulatoren polarisiert. Es ergab sich, wenn E_1 die elektromotorische Kraft im Stromkreis bedeutet, sobald C zur Anode, E_2 jene, wenn es zur Kathode gemacht wurde:

$$E_1 = e - \pi_1 = 1{,}50 \text{ Volt}$$

$e = 4$ Volt; ferner ist:

$$E_2 = e - \pi_2 = 2{,}05 \text{ Volt}$$

$$\pi_1 = (C + O)\,|NaCl\,aq|\,(PbS + H_2);$$
$$\pi_2 = (PbS + O)\,|NaCl\,aq|\,(C + H_2).$$

Die Differenz $\pi_1 - \pi_2$ beträgt somit 0,55 Volt, vorausgesetzt, daß die Zelle über die Zersetzungsspannung des Wassers — ungefähr 2 Volt — polarisiert ist. Aber auch bei Anwendung geringer Kräfte wird immer galvanische Polarisation nachzuweisen sein. Diese ist bekanntlich das sicherste und oft einzige Kennzeichen für elektrolytische Leitung. Nun ist es aber Frl. Székely nicht gelungen, auch nur Spuren von Polarisation im Detektor aufzufinden, selbst dann nicht, wenn sie sich einer elektromagnetischen Stimmgabel als Wippe bediente. Nebenbei bemerkt, wurden Versuche an Blei- und Silberglanz mit dem gleichen negativen Erfolge vor vielen Jahren mit Hilfe derselben Stimmgabel angestellt[1]).

Bei der Anordnung, wie sie von uns getroffen wurde, liegt ein kleiner Kristallzylinder von eben geschliffenen Grundflächen zwischen zwei Platten aus Metall, z. B. Kupfer. In diesem Fall wären also zu beiden Seiten des Kristalles Wasserhäutchen vorhanden, deren Widerstände w_1 und w_2 heißen mögen. Die Differenz $\pi_1 - \pi_2$ verschwindet hier, da

$$\pi_1 = -\pi_2\,(Cu + O)\,|H_2O|\,PbS + H_2) + \\ + (PbS + O)\,|H_2O|\,(Cu + H_2)$$

wird. Es ist also bei jeder Stromrichtung dieselbe elektromotorische Kraft tätig. Sorgt man durch entsprechende Wahl von Drahtwiderständen R_1 und R_2 dafür, daß die Stromstärken einander gleich werden, dann ergibt sich

$$w_1 - w_2 = R_2 - R_1.$$

Der Widerstand von Wasserhäutchen ist wohl als sehr klein anzunehmen, die Differenz kann aber überhaupt nicht in Betracht kommen. Damit erweist sich eine Erklärung der Unipolarität auf elektrochemischer Grundlage als unzureichend. Dazu kommt, daß, wenn Ströme bis zu 15 Weber geraume Zeit durch Kristalle geleitet wurden, die unipolare Leitung bestehen blieb. Flüssigkeitshäutchen hätten längst ihre Daseinsberechtigung eingebüßt, ganz abgesehen davon, daß sie nebenbei durch die entwickelte Stromwärme verdampft wären.

An Stelle der Flüssigkeitshäutchen müssen demnach, wie bereits hervorgehoben wurde, Gasschichten angenommen werden. Denn nur unter dieser Annahme findet das Verhalten derartiger Leiter gegenüber Stromstärke-Druck und Temperatur eine ungezwungene Erklärung. Auch die beobachteten Entladungserscheinungen sind auf das Vorhandensein derartiger Schichten zurückzuführen. Zweifellos können Übergangswiderstände durch Fremdkörper in allen Aggregatzuständen entstehen. Sie unterscheiden sich aber wesentlich voneinander: „Sind sie gasförmig, dann nimmt der Widerstand mit der Temperatur ab und läßt sich durch eine Exponentialfunktion ausdrücken, die dem Vorgange der Entladung zwischen den Schichten Rechnung trägt, sind sie im flüssigen Zustand im Innern enthalten, dann beginnt der Widerstand von einer bestimmten Temperatur an zu schwanken (Schwefelkies und Markasit von ungefähr 90° an), sind sie endlich fest, so entsteht eine lineare Verschiebung von Widerstand und Widerstandsänderung“[1]).

Versuchsanordnung und Bezeichnungsweise.

Da nach einem bereits erwähnten Versuche zu erwarten stand, daß sich die Grundflächen der Kristalle beim Durchleiten von Strömen verschieden, ihren gleichfalls verschiedenen Übergangswiderständen u_1 und u_2 entsprechend, erwärmen werden, so erschien es notwendig, in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft Temperaturmessungen vorzunehmen. Der zu prüfende Kristall, bestehend aus einem Kreiszylinder von 4,30 mm Höhe, 9,74 mm Durchmesser und vollkommen ebenen Grundflächen, wurde zwischen zwei kreisförmige Messingscheibchen von etwas

1) F. Streintz, Ann. d. Phys. (IV) **9**, 872 u. 882, 1902.

1) F. Streintz, Jahrb. d. Radioakt. u. Elek. **10**, 245, 1913.

größeren Durchmesser eingeschoben. An die Ränder jedes Scheibchens waren Thermoelemente, Eisen-Konstantan, gelötet, deren Drähte durch Glasröhren isoliert in ein größeres Gefäß mit Wasser von Zimmertemperatur, das außerdem ein empfindliches Thermometer aufnahm, tauchten. In der Mitte der Glasröhren befanden sich die Lötstellen Eisen bzw. Konstantan mit der Kupferzuleitung. Die auftretenden Thermoströme wurden mit einem empfindlichen Drehspulengalvanometer von Siemens & Halske gemessen. Die Eichung der Elemente geschah mit dem von der Phys.-techn. Reichsanstalt geprüften Normalthermometer, das in zehntel Grade geteilt ist. Die beiden Thermoelemente weichen etwas voneinander ab. Ein Element, das zur Messung der Temperaturen T' diente, gab 21,63 mm Doppelausschlag für den Grad, das andere für T'' verwendete 21,92 mm. Auch alle anderen Messungen wurden durch Doppelausschläge ermittelt. An die Messingscheibchen waren außerdem Drähte für die Zuleitung von Strömen durch den Kristall gelötet. Die Scheibchen wurden mit dem Kristall zwischen zwei kurze Messingsäulen einer Stahlpresse gebracht, die einst zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Pulvern Dienste geleistet hatte[1]). Von den Säulen waren die Scheibchen durch Glimmerblätter isoliert. Die zierliche, aber trotzdem für große Drucke geeignete Presse wurde in aufrechter Stellung durch ein Stativ festgehalten.

In unmittelbarer Verbindung mit den Temperaturmessungen wurden die Strommessungen vorgenommen. Ein Weston-Voltmeter gestattete mit entsprechenden Nebenschlüssen Stromstärken von 0,0001 bis zu 15 Weber zu messen. Die Übergangswiderstände konnten, da sie meist erheblich waren, durch Substitution vom Rheostatenwiderstand ermittelt werden. Zuweilen handelte es sich darum, sehr kleine Übergangswiderstände kennen zu lernen. Diese wurden mit dem Spiegelgalvanometer aus dem Gefälle in bekannten hinter den Kristall geschalteten Dekadenwiderständen ($10 \times 0{,}001$, $10 \times 0{,}01$, $10 \times 0{,}1$ Ohm) gefunden.

Über die vorkommenden Größen wurde folgendermaßen verfügt: Mit 1 wird jene Grenzfläche bezeichnet, an der die zu Beginn einer Versuchsreihe gemessene Temperatur T' die höher gelegene ist, die also stärker erwärmt wird; an der Stelle 2 herrscht dagegen die niedrigere Temperatur T''. Fließt der Strom in der Richtung von 1 nach 2, wie in Fig. 1, dann entsteht in 1 die Temperatur T_{12}', fließt er in der entgegengesetzten, dann erhält man daselbst die Temperatur T_{21}'. Dieselbe Bezeichnung gilt für die an 2 gemessenen niedrigeren Temperaturen T_{12}'' und T_{21}''. Die in 1 und 2 gelagerten Einzelwiderstände w' und w'' entziehen sich der Beobachtung. Man kann nur ihre Summen

$$w_{12} = w_{12}' + w_{12}''$$

und

$$w_{21} = w_{21}' + w_{21}''$$

ermitteln. w_{12} wurde größer als w_{21} gefunden, i_{12} kleiner als i_{21}.

Unipolarität wird das Verhältnis

$$U = \frac{i_{21} - i_{12}}{i_{21}}$$

genannt, ist also ein echter Bruch, der den Unterschied der Stromstärken nach beiden Richtungen angibt für den Fall, als in der besser leitenden Richtung der Strom 1 fließt. Für jene seltenen Fälle, wo während einer Versuchsreihe eine Umkehrung der Unipolarität eintritt, wird sie durch das Verhältnis

$$U' = \frac{i_{12} - i_{21}}{i_{12}}$$

ausgedrückt.

Die Versuche.

Die Versuche nahmen viel Zeit in Anspruch, da es meist eine halbe Stunde und länger dauert, bis sich ein stationärer Zustand in der Wärmeverteilung des Systems eingestellt hat. Ferner gelangen die Entladungen, die zwischen den Belegen der Molekularkondensatoren zum Durchbruch kommen und ihr Vorhandensein durch mehr oder minder heftige Stöße auf die Nadel des Voltmeters anzeigen, erst nach geraumer Zeit zum Abflauen. Es wurde beobachtet, daß in der Richtung 1—2, wo also die Stromstärke i_{12} die schwächere ist, gewissermaßen ein Kampf um bessere Leitung entsteht. Die Nadel schreitet langsam in Oszillationen vor bis zu einer gewissen Grenze, um dort gleich einer elastischen Feder zurückgeworfen zu werden. Dann tritt eine Abspannung ein, die Nadel kriecht zurück; nach kurzem hat sie sich erholt, sie birscht sich abermals zu größeren Werten heran, gelangt unter Umständen sogar über die erste Grenze hinaus, um neuerdings einen empfindlichen Rückschlag zu erleiden. Endlich scheint sie sich mit ihrem Geschick abgefunden zu haben. Dieser Kampf um Energiegewinn hätte etwas Fesselndes für den Beschauer, wenn er sich nicht zu oft wiederholen würde. In der Richtung 2—1 entspinnt sich kein Kampf. Die

1) F. Streintz, Ann. d. Phys. (IV) **9**, 855, 1902.

Nadel sucht sich, von geringen Zuckungen abgesehen, langsam vorwärts zu tasten.

Unmittelbar nach Umkehrung der Stromrichtung von der besser zur schlechter leitenden Seite schlägt die Nadel nach den größeren Zahlen häufig über den Wert i_{21} hinaus, um dort kurze Zeit, je nach der Dauer der vorangegangenen Strombelastung bis zu einer halben Minute, zu verweilen. Dann nimmt der Strom ab, bis er sich der neuen Stromstärke genähert hat. Nun beginnt das bereits geschilderte Spiel. Damit ist das Bild, das ein Bleiglanzkristall zwischen Messingelektroden gibt, so ziemlich gezeichnet. Bei Arsenkies und Schwefelkies ist das Verhalten ein ähnliches, jedoch gedämpftes. Befindet sich dagegen Silberglanz im Stromkreise, dann führt die Nadel einen tollen Tanz auf. Bei Wechsel der Stromrichtung fährt sie, die sich früher im Bereich von 20 bis 30 Strichen herumgetrieben hatte, über die 150 Striche der Skala hinaus, um früher oder später wieder in die Tiefe zu sinken und dort eine scherende Bewegung zu beginnen. Die Aussicht, einen Einblick in irgendwelche Regeln, denen auch diese Oberfläche unterworfen sein wird, zu gewinnen, ist nicht allzu groß. Möglicherweise gelingt es bei Anwendung elektrostatischer Methoden Aufklärung über die Ursache der Erscheinungen zu erhalten, die sich übrigens qualitativ wie die an Bleiglanz geschilderten verhalten.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst das Ziel gesteckt, eine Wechselwirkung zwischen Übergangswiderstand und Unipolarität festzustellen. Ist eine solche vorhanden, dann wird auch U abhängig sein neben der Dauer der Belastung von Druck, Stromstärke, dem Metall der Zuleitung und von der Temperatur. Die Unipolarität als Funktion der Temperatur darzustellen, wäre nur bei großem Aufwand von Zeit möglich gewesen; außerdem würden Änderungen des zur Erreichung einer stärkeren Unipolarität geeigneten geringen Druckes mit der Temperatur es kaum gestatten, eine sichere Beziehung zu erhalten. Es wurde daher darauf verzichtet und nur der Einfluß von Stromstärke und Druck verfolgt. Da es sich zeigte, daß bei gleicher Stromstärke auch die im gesamten Schließungskreise herrschende Spannung für die Größe der Unipolarität maßgebend war, d. h. daß es nicht einerlei war, ob die konstant erhaltene Stromstärke i_{21} von einem Akkumulator oder von zwei oder mehreren Akkumulatoren erzeugt war, mußte auch diesem Verhalten ein besonderes Augenmerk zuteil werden.

Die Untersuchung wurde auf Bleiglanz und Arsenkies beschränkt.

1. Abhängigkeit von der Stromstärke.

Die mit einem Akkumulator vorgenommenen Messungen am Bleiglanzzylinder zwischen Messingelektroden wurden mit einer Stromstärke $i_{21} = 0{,}013$ Weber begonnen und in ziemlich gleichen Stufen bis 0,089 Weber fortgesetzt. Das Verhältnis $\frac{i_{21}}{i_{12}}$ — man vgl. das Diagramm der Fig. 2 — wächst fast

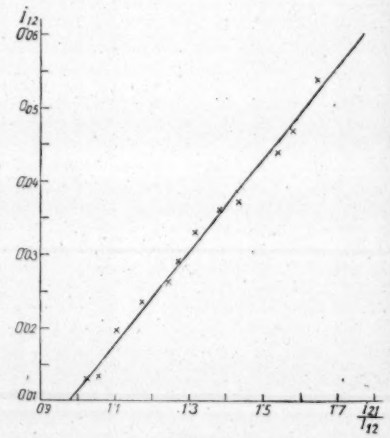


Fig. 2.

völlig linear mit der Stromstärke an von $U = 0{,}007$ bis 0,39. Dieses lineare Verhalten führt zur merkwürdigen Beziehung zwischen den beiden Stromstärken:

$$i_{12} = -0{,}0243 + \sqrt{0{,}00059 + 0{,}0610\, i_{21}},$$

Die bei beiden Stromrichtungen gemessenen Temperaturen T' sind größer als T''. Sie sind in nachstehender Tabelle in hundertstel Graden eingetragen. Es ist somit anzunehmen, daß an der Stelle 1 der größere Übergangswiderstand w' ausgebildet worden war. Die Werte für T_{12}' und T_{21}' wachsen von kleinen in der Natur dieser heiklen Messungen gelegenen Störungen abgesehen, ziemlich gleichmäßig mit der Stromstärke. Die Differenz $T_{12}' - T_{21}'$ ist größer als Null; fließt also der Strom in der Richtung 1—2, dann hat er, wie ja auch aus einigen direkten Messungen hervorgeht, den größeren Widerstand w_{12} zu überwinden. Weniger stark und auch weniger regelmäßig wachsen die Temperaturen T'' mit der Stromstärke an. Ihre Differenzen $T_{12}'' - T_{21}''$ sind mit zwei Ausnahmen (Nr. 7 und 12) gleichfalls positiv. Aus diesem Grunde sind auch die Differenzen

Nr.	i_{21}	i_{12}	U	T_{21}'	T_{21}''	T_{12}'	T_{12}''	$T_{12}''-T_{21}''$	$T_{12}'-T_{21}'$	$T_{12}'-T_{12}''$	$T_{21}'-T_{21}''$	$T_{12}'-T_{12}''-(T_{21}'-T_{21}'')$	w_{21}	w_{12}
1	0,01313	0,01304	0,0069	24	13	32	22	9	8	10	11	−1	—	—
2	0,01491	0,01411	0,054	20	10	25	12	2	5	13	10	3	21,3	29,1
3	0,0222	0,0199	0,10	31	19	44	23	4	13	21	12	9	17,4	29,0
4	0,0279	0,0237	0,15	24	10	37	15	5	13	22	14	8	14,7	27,7
5	0,0328	0,0263	0,20	36	17	59	24	7	23	35	19	16	11,7	26,5
6	0,0371	0,0291	0,22	27	13	59	19	6	32	40	14	26	11,4	26,1
7	0,0438	0,0331	0,25	67	43	79	31	−12	12	48	24	24	—	—
8	0,0510	0,0367	0,28	79	53	87	59	6	8	28	26	2	—	—
9	0,0539	0,0373	0,29	62	37	113	46	9	51	67	25	32	—	—
10	0,0678	0,0440	0,35	84	50	131	62	12	47	69	34	35	—	—
11	0,0738	0,0470	0,36	93	63	147	71	8	54	76	30	46	—	—
12	0,0889	0,0540	0,39	114	76	163	74	−2	49	89	38	51	—	—

$$(T_{12}'-T_{12}'')-(T_{21}'-T_{21}'')$$

größer als Null und nehmen, von dem Werte bei Nr. 8 abgesehen, mit steigender Stromstärke zu.

Die mit zwei Akkumulatoren ausgeführten Messungen von $i = 0{,}098$ bis 0,102 ergaben die halbe Unipolarität von Nr. 12. Ob sie ebenso gleichmäßig mit der Stromstärke zunimmt, konnte leider nicht festgestellt werden, da bei $i_{21} = 0{,}112$ eine Störung der Unipolarität eingetreten war. Auch bei später angestellten Versuchen gelang es nicht, eine von Störungen freie Reihe zu erhalten. Die über das Verhalten der vier Temperaturen gemachten Bemerkungen gelten auch hier.

Nr.	i_{21}	i_{12}	U	T_{21}'	T_{21}''	T_{12}'	T_{12}''	$T_{12}''-T_{21}''$	$T_{12}'-T_{21}'$	$T_{12}'-T_{12}''$	$T_{21}'-T_{21}''$	$T_{12}'-T_{12}''-(T_{21}'-T_{21}'')$
13	0,0978	0,0778	0,20	142	89	267	127	38	125	140	53	87
14	0,1023	0,0810	0,21	140	90	258	115	25	118	143	50	93
15	0,1121	0,0979	0,13	175	126	284	159	33	109	125	49	76

Der Arsenkieszylinder von gleichen Dimensionen wie der aus Bleiglanz hergestellte, spiegelte an seinen Grundflächen vollkommen. Bei $i_{21} = 0{,}00749$ zeigte sich eine schwache Unipolarität, die bei $i_{21} = 0{,}0427$ auf 0,272 stieg. Auch hier wächst das Verhältnis $\frac{i_{21}}{i_{12}}$ ziemlich linear mit der Stromstärke an. Die Unipolarität unterlag gleichfalls zeitlichen Änderungen, wie sich aus dem Vergleiche von 16 mit den Versuchen von 21 und 23 ergibt, bei denen auf den Anfangswert des eingeschalteten Rheostatenwiderstands zurückgegangen worden war. In Verwendung stand ein Akkumulator.

Die Nummern 24–26 beziehen sich auf Messungen an demselben Zylinder mit geänderter Einspannung und einer elektromotorischen Kraft von zwei Akkumulatoren.

Nr.	i_{21}	i_{12}	U	T_{21}'	T_{21}''	T_{12}'	T_{12}''	$T_{12}''-T_{21}''$	$T_{12}'-T_{21}'$	$T_{12}'-T_{12}''$	$T_{21}'-T_{21}''$	$T_{12}'-T_{12}''-(T_{21}'-T_{21}'')$	w_{21}	w_{12}
16	0,00749	0,00721	0,037	208	198	214	203	+ 5	+ 6	+11	+10	+1	69,7	79,7
17	0,00887	0,00852	0,039	217	205	215	202	− 3	− 2	13	12	1	67,4	76,8
18	0,01037	0,00983	0,052	208	199	217	205	+ 6	+ 9	12	9	3	64,5	75,1
19	0,01252	0,01171	0,053	213	202	216	202	0	+ 3	14	11	3	60,8	71,9
20	0,0239	0,0200	0,16	244	222	246	223	1	+ 2	23	22	1	44,2	60,6
21	0,00812	0,00801	0,014	154	147	153	146	− 1	− 1	7	7	0	48,5	51,7
22	0,0427	0,0311	0,27	288	252	264	232	−20	−24	32	36	−4	32,0	49,6
23	0,00856	0,00750	0,12	155	142	169	159	+17	+14	10	13	−3	35,7	68,7

Nr.	i_{21}	i_{12}	U	T_{21}'	T_{21}''	T_{12}'	T_{12}''	$T_{12}''-T_{21}''$	$T_{12}'-T_{21}'$	$T_{12}'-T_{12}''$	$T_{21}'-T_{21}''$	$T_{12}'-T_{12}''-(T_{21}'-T_{21}'')$
24	0,0851	0,0812	0,046	123	142	143	151	9	20	−8	−19	11
25	0,1048	0,0979	0,066	174	199	198	204	5	24	−6	−25	19
26	0,1473	0,1321	0,103	261	300	329	323	23	63	+1	−39	40

Die Temperaturverteilung bietet wenig Charakteristisches.

2. Abhängigkeit vom Druck.

Die Versuche mußten auf verhältnismäßig enge Grenzen beschränkt werden. Einerseits durfte der Kristall nicht allzu locker zwischen den Messingplatten liegen, da bei der unruhigen Umgebung des Hauses Erschütterungen häufig waren und die Unipolarität änderten; anderseits mußte mit Rücksicht auf die Sprödigkeit der zu prüfenden Erze auf die Anwendung großer Drucke verzichtet werden.

Die Ergebnisse für Arsenkies und Bleiglanz sind tabellarisch zusammengestellt. Für den erstgenannten Kristall ergeben die Messungen bei steigendem Druck die von Nr. 27 bis 31 eingetragenen Zahlen. Die schon anfänglich geringe Unipolarität von 0,11 schlägt in der dritten Reihe um, um bei höheren Drucken ganz zu verschwinden. Arsenkies verhält sich überhaupt weniger aktiv als Bleiglanz[1]). Außerdem bestand die elektromotorische Kraft im Stromkreise aus fünf Akkumulatoren. Erst nachdem die Versuchsreihe abgeschlossen war, hat es sich herausgestellt, daß mit Zunehmen der elektromotorischen Kraft eine Schwächung der Unipolarität eintritt.

Nr.	i_{21}	i_{12}	U (U')	T_{21}'	T_{21}''	T_{12}'	T_{12}''	$T_{12}''-T_{21}''$	$T_{12}'-T_{21}'$	$T_{12}'-T_{12}''$	$T_{21}'-T_{21}''$	$\frac{T_{12}'-T_{12}''}{(T_{21}'-T_{21}'')}$	w_{21}	w_{12}
27	0,509	0,455	0.11	2820	2547	3204	2654	97	384	550	273	277	9,1	6,1
28	0,513	0,500	0,018	1865	1669	2060	1711	42	195	349	196	153	4.5	4.3
29	0,539	0,544	0,0092	1719	1600	1714	1473	—127	— 5	241	119	122	3.3	3.5
30	0,520	0,520	—	739	805	702	851	— 46	— 37	—149	— 66	— 83	1,80	1,80
31	0,520	0,520	—	746	823	720	794	— 29	— 26	— 74	— 77	+ 3	1,80	1,80

Bleiglanz wurde auf die entsprechende Änderung mit Verwendung nur eines Akkumulators geprüft. Der Zylinder war in Trümmer gegangen, seine Stelle nahm ein zugeschliffenes Stück eines aus Bleiberg in Kärnten stammenden Kristalles ein. Vom großen Anfangswert $U = 0{,}62$ fällt die Unipolarität mit wachsendem Druck ab bis $U = 0{,}061$.

Nr.	i_{21}	i_{12}	U	T_{21}'	T_{21}''	T_{12}'	T_{12}''	$T_{12}''-T_{21}''$	$T_{12}'-T_{21}'$	$T_{12}'-T_{12}''$	$T_{21}'-T_{21}''$	$\frac{T_{12}'-T_{12}''}{(T_{21}'-T_{21}'')}$	w_{21}	w_{12}
32	0,0530	0.0200	0,62	339	370	297	290	—80	—42	+ 7	—31	+38	38,5	102,0
33	0 0527	0,0369	0.30	376	447	359	352	—95	—17	+ 7	—71	+78	34,8	51.4
34	0,0521	0.0349	0.33	252	294	273	292	— 2	+21	—19	—42	+23	29,9	48,5
35	0,0523	0.0491	0,061	285	348	279	372	+24	— 6	—93	—63	—30	26,0	28.5

Die Widerstände nehmen mit wachsender Belastung ab. In der Richtung 2—1 war der Strom konstant erhalten. Dessenungeachtet sank w_{21} von 38,5 auf 26,0 Ohm bei Bleiglanz, von 9,1 auf 1,8 Ohm bei Arsenkies. In der Richtung 1—2 stieg die Stromstärke, infolgedessen sank w_{12} viel stärker, von 102 auf 28,5 Ohm und von 6,1 auf 1,8 Ohm. Die Temperaturen nahmen mit der Drucksteigerung ab. In hohem Grade kommt dies an Arsenkies zum Ausdruck, da durch dessen Zylinder Ströme von 0,5 Weber geleitet worden waren. Verschwindet die Unipolarität, dann wird $w_{12} = w_{21}$. Auch die Temperaturen streben zum Ausgleich.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man Messing durch amalgamiertes Blei[1]) ersetzt. Schon bei loser Berührung des Kristalles mit den Blechen läßt sich Unipolarität mit Hilfe des Voltmeters nicht mehr nachweisen. Es ergibt sich $i_{21} = i_{12} = 0{,}060$ W., $w_{21} = w_{12} = 1{,}2$ Ohm. Wurden die Bleiplatten stärker an den Kristall gepreßt, dann erhielt man der Reihe nach für w 0,5 und 0,1 Ohm. Und trotzdem ließ sich mit Hilfe des Galvanometers feststellen, daß die Unipolarität doch nicht vollständig verschwunden war. Denn man erhielt

Nr.		i_{21}	i_{12}
36	bei starkem Druck	0,06169	0,06163
37	bei loser Berührung	0,06144	0,06138
38	bei starkem Druck	0,06169	0,06163

Bei einem andern Versuch wurden die Widerstände mit dem Galvanometer gemessen; bei einer Stromstärke von

	w_{21}	w_{12}
0,0149 W. fanden sich	0,02039	0,02054 Ohm
	0,02041	0,02051 „

1) Blei wurde amalgamiert, da es sich in diesem Zustande an der Luft lange Zeit blank erhält.

1) „An Arsenkies ist bei einem entsprechend hohen Druck die Erreichung eines Minimalwiderstandes (an den Grenzflächen) nicht ausgeschlossen, während ein derartiges Minimum an Bleiglanz kaum erreichbar sein wird". Streintz u. Wallik, a. a. O., S. 849.

Ebenso zäh wie der Übergangswiderstand haftet also auch die Unipolarität! Es ist wahrscheinlich, daß mit dem Verschwinden der Unipolarität auch der Übergangswiderstand beseitigt ist.

Auch am Kristall hafteten die amalgamierten Elektroden sehr gut.

3. Abhängigkeit vom Ladungspotential.

Die Annahme, daß der Widerstand durch Gasschichten hervorgerufen wird, findet eine weitere Bekräftigung durch den Umstand, daß die Unipolarität auch von der im gesamten Stromkreise wirksamen Potentialdifferenz und zwar in hohem Grade beeinflußt wird. Die Versuche wurden derart angestellt, daß die Zahl der Akkumulatoren geändert wurde, dabei aber die Stromstärke i_{21} durch Zuschalten von Ballast möglichst konstant erhalten blieb. Die Unipolarität nimmt mit steigendem Potential ab, wie aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen ist.

Bleiglanz zwischen Messing.

Nr.	i_{21}	i_{12}	V Volt	U	VU
39	0,0720 0,0730	0,0430 0,0430	2	0,41	**0,82**
40	0,0718 0,0701	0,0560 0,0560	4	0,21	**0,84**
41	0,0723 0,0722	0,0620 0,0622	6	0,14	**0,84**
42	0,0721 0,0720	0,0640 0,0640	8	0,11	**0,88**
43	0,0721 0,0720	0,0665 0,0660	10	0,081	**0,81**
44	0,0720 0,0720	0,0670 0,0670	12	0,069	**0,83**
45	0,0720 0,0710	0,0420 0,0410	2	0,42	**0,84**

Aus der Tabelle geht aber auch der für die angestrebte Lösung des Rätsels wahrscheinlich bedeutungsvolle Satz hervor:

Die Unipolarität ist umgekehrt proportional dem Ladungspotential: $VU =$ konst. innerhalb der Grenzen von 2 bis 12 Volt.

Bei der weiteren Untersuchung trat eine kaum überwindliche Schwierigkeit auf; sie bestand darin, daß die Unipolarität, soll sie sich nachdrücklich zur Geltung bringen, von einer außerordentlichen Empfindlichkeit gegen Erschütterungen war. Die eben mitgeteilten Zahlen wurden, nachdem die Einstellung am Tage vorher getroffen worden war, an einem Sonntag Vormittag gefunden. Da gab es keine Last- und Kraftwagen auf der Straße. An Wochentagen ist es oft schwierig, zuweilen unmöglich, das System dauernd unipolar konstant zu erhalten. Nur zu häufig ist es von Haus aus instabil. Die Unipolarität ändert sich plötzlich oder schlägt um. Als Beleg für den letzteren Fall dienen:

Nr.	i_{21}	i_{12}	V Volt	U	UV
46	0,0660	0,0455	2,02	0,31	62,6
47	0,0660	0,0485	2,34	0,265	62,0
48	0,0575	0,0708	2,02	—	—

Beim dritten Versuch war es also, ohne daß eine Ursache aufgefunden werden konnte, zur Umkehrung gekommen. UV zeigte sich vorher wieder konstant. Die elektromotorische Kraft von 2,34 Volt wurde durch Gegenschaltung von Akkumulatoren verschiedener Säurekonzentrationen hergestellt; nach dieser Methode können Stromquellen von jeder erwünschten Spannung gewonnen werden.

Man wird zur Prüfung des Satzes am besten verfahren, immer wieder auf die Ausgangsspannung zurückzukehren; denn daß die Unipolarität in der ersten Versuchsreihe so lange standhielt, war gewiß nur einem besonders glücklichen Zufall bei der Einstellung des Kristalls zu danken.

Es soll eine Versuchsreihe angegeben werden, bei der die Unipolarität zwar nicht standhielt, jedoch noch zur rechten Zeit ihrer Untreue überführt werden konnte:

Nr.	i_{21}	i_{12}	V	U	VU	w_{21}	w_{12}
49	0,065	0,041	**2**	0,37	**0,74**	—	—
50	0,066	0,054	4	0,18	**0,72**	19,4	33,0
51	0,064	0,056	6	0,125	**0,75**	20,5	30,7
52	0,064	0,059	8	0,077	**0,62**	20,8	31,3
53	0,064	0,060	10	0,062	**0,62**	21,0	32,0
54	0,064	0,0455	**2**	0,31	**0,62**	20,2	34,3
55	0,0656	0,0628	12	0,042	**0,50**	20,5	28,8
56	0,0635	0,0476	**2**	0,26	**0,52**	21,3	32,7

Zweimal also war die Unipolarität während einer Versuchsreihe ins Wanken geraten. Für einen Akkumulator ergaben sich die Zahlen 0,74, 0,62 und 0,52. Trotzdem leistete eine beliebige Gesellschaft von zwei bis sechs Akkumulatoren treue Gefolgschaft!

Die Widerstände w_{21} blieben während der Versuchsreihe unverändert. Mit Zunahme der Stromstärken i_{12} findet eine entsprechende Abnahme der Widerstände w_{12} statt. Der Übergangswiderstand ist somit von der La-

dungsspannung unabhängig. Demzufolge müssen es auch die Temperaturänderungen sein. Das ist auch der Fall. Um nicht die Arbeit überflüssig mit Ziffern zu belasten, wurde auf die Angaben von Temperaturen verzichtet.

Die Ergebnisse lassen sich in folgende fünf Sätze zusammenfassen:

1. Die unipolare Leitung ist mit einem Temperaturunterschied an den Endflächen des Kristalles verbunden. Der schwächere Strom fließt durch den Kristall von der wärmeren zur kälteren Verbindungsstelle.
2. Der Temperaturunterschied zwischen beiden Verbindungsstellen hängt von der Stromrichtung ab.
3. Mit wachsender Stromstärke sinkt der Übergangswiderstand, steigt die Unipolarität.
4. Übergangswiderstand und Unipolarität nehmen bei steigendem Druck ab.
5. Mit zunehmender Spannung im Gesamtkreise nimmt die Unipolarität innerhalb weiter Grenzen proportional ab; der Übergangswiderstand bleibt dabei ungeändert.

Der letzte Satz gibt den Fingerzeig, die Untersuchung mit elektrostatischen Methoden weiterzuführen.

Zweites Phys. Inst. der Techn. Hochschule Graz, 23. Juli 1919.

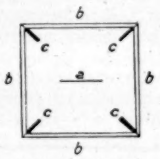
(Eingegangen 28. Juli 1919.)

Spiegelablesung für große Ausschläge.

Von W. S. Gripenberg.

Der theoretisch größtmögliche Ausschlag bei der Spiegelablesung beträgt 180 Grad. Um ihn zu erzielen, muß der Spiegel in allen Richtungen seiner Schwingungsebene von einer durchsichtigen Wand umgeben sein. Die Wand kann aus einem Zylinder oder aus ebenen Platten bestehen. Aus verschiedenen Gründen scheidet der erste Ausweg für den allgemeinen praktischen Gebrauch aus. Der zweite hat offenbar den Nachteil, daß das Skalenbild verschoben wird, sobald das Strahlenbündel zu einer angrenzenden Platte übergeht.

Dieser Nachteil ist aber nicht so groß, daß der beträchtliche Vorteil des weiten Ausschlages dadurch aufgehoben wird, denn die Verschiebung des Skalenbildes ist leicht und genau meßbar und kann in einer Korrektionstabelle verzeichnet werden. Es ist nämlich bei einer gewissen Stellung des Spiegels beide Bilder gleichzeitig gleich gut sichtbar; bei einigermaßen guter Beschaffenheit der Glasplatten kann die Verschiebung auf ein zehntel Skalenteil genau gemessen werden.



Aber nicht genug damit; man kann die Wände aus mikroskopischem Deckglase — also Spiegelglasplatten von 0,16 mm Dicke — herstellen. Dann wird die Verschiebung so gering, daß sie für die meisten Zwecke vernachlässigt werden kann[1]).

Wie nahe an 180° die Ablesung gelingt, beruht wohl zum großen Teil vom beweglichen Spiegel, ob auf der Vorderseite belegt oder nicht, sowie auf seiner Größe.

Ein beiderseitig belegter Spiegel dürfte in einigen Fällen vorteilhaft sein.

Die Skala kann, außer kreisförmig, wohl auch quadratisch oder auch kurz oder gerade wie vorher, aber beweglich in einem Kreise mit dem Spiegel als Mittelpunkt.

Die Figur zeigt das Gehäuse des Spiegels im Durchschnitt in der Drehungsebene. *a* ist der Spiegel, *b* die Glaswände und *c* metallene Stützen für das Gehäuse und die Suspension.

1) Platten davon sind in der erforderlichen Größe fertig geschnitten im Handel erhältlich.

Helsingfors (Finnland), Juni 1919.

(Eingegangen 19. Juli 1919.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Metallographie.

Von Rudolf Ruer.

(Fortsetzung.)

B. Polymorphe Umwandlungen finden nicht statt. Die Komponenten bilden beim Zusammenschmelzen eine oder mehrere chemische Verbindungen miteinander, welche ohne Zersetzung schmelzbar sind.

Die Komponenten des Systems und gleichzeitig ihre Schmelzpunkte seien wiederum mit A und B bezeichnet. Zur Angabe der Zusammensetzung der einzelnen Mischungen diene wiederum die Konzentration in Gewichtsprozenten B. Wir wollen zunächst annehmen, es existiere nur eine einzige chemische Verbindung zwischen A und B von der Formel A_mB_n, sie enthalte 60 Proz. B. Die Verbindung soll unzersetzt schmelzen, ihr Schmelzpunkt sei C. Die Voraussetzung der völligen Mischbarkeit im flüssigen, der Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande soll auch für die Verbindung Geltung haben.

Unter diesen Umständen kann man das vollständige System mit den Komponenten A und B in zwei Teilsysteme mit den bez. Komponenten A und A_mB_n und B und A_mB_n zerlegen, von denen jedes dem unter A (s. S. 21) behandelten Falle entspricht. Die Schmelzdiagramme dieser beiden Systeme seien durch die Fig. 10a und 10b dargestellt.

Das Schmelzdiagramm Fig. 10c des vollständigen Systems wird durch Vereinigung der Schmelzdiagramme Fig. 10a und 10b der beiden Teilsysteme zu einem einzigen erhalten. Jedoch findet sich in C theoretisch[1]) niemals eine scharfe Spitze, sondern ein mehr oder minder flaches Maximum, wie es in dem Diagramm durch das ausgezogene Kurvenstück zum Ausdruck gebracht ist.

Hiernach weist das Schmelzdiagramm folgende Merkmale auf:

1. Die Schmelzkurve besteht aus den drei Ästen AD, DCE und BE. Auf jedem dieser Äste befindet sich eine bestimmte Kristallart im Gleichgewichte mit der Schmelze. Auf den Kurvenästen AD bzw. BE sind dieses die reinen Stoffe A und B, während sich auf dem Aste DCE die Verbindung A_mB_n primär ausscheidet.

2. Von den drei Ästen hat einer, nämlich DCE, ein Maximum bei C, welches der Verbindung A_mB_n entspricht.

3. Es existieren zwei verschiedene Temperaturen eutektischer Kristallisation. Die eine eutektische Horizontale beginnt beim reinen Stoffe A, die andere beim reinen Stoffe B.

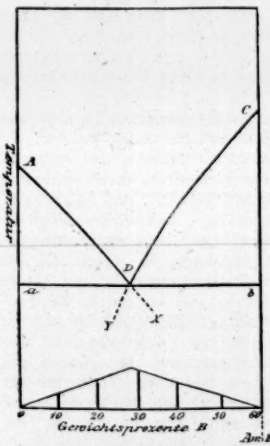


Fig. 10a.

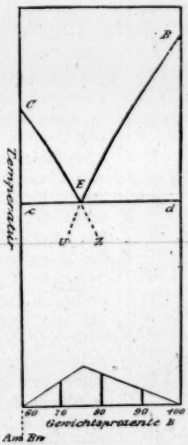


Fig. 10b.

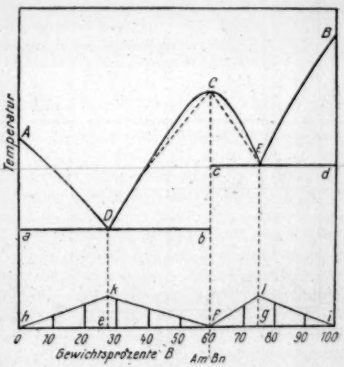


Fig. 10c.

1) Vgl. H. A. Lorentz, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 194, 1892; Ruer, Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 1, 1907.

Beide endigen genau bei der Konzentration des Maximums C des mittleren Kurvenastes.

Ergibt umgekehrt die experimentelle Untersuchung eines binären Systems ein Schmelzdiagramm mit den unter 1, 2 und 3 angegebenen Merkmalen, so schließt man:

1. Es besteht vollständige Mischbarkeit im flüssigen, vollständige Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande.

2. Die beiden Komponenten bilden beim Zusammenschmelzen eine Verbindung miteinander, welche unzersetzt schmelzbar ist.

Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht:

1. dem Maximum C auf dem mittleren Aste der Schmelzkurve,

2. den Endpunkten b und c der eutektischen Horizontalen aDb und cEd.

Diese mit Hilfe der eutektischen Zeiten ermittelten Endpunkte liefern zwei besonders wertvolle Kriterien für die Zusammensetzung der Verbindung[1]).

Die Abkühlungskurve der Konzentration C muß die eines reinen Stoffes sein.

Eine Kontrolle der Aussagen des Schmelzdiagramms liefert wiederum die mikroskopische Untersuchung des Gefüges der erstarrten Reguli. Es erübrigt sich, auf dieselbe einzugehen,

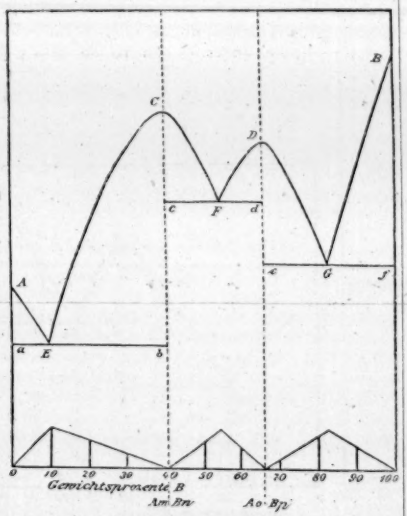


Fig. 11.

1) Tammann, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **37**, 303, 1903.

da sich die zu erwartenden Strukturen in Anbetracht des Umstandes, daß man das vollständige System als aus zwei Teilsystemen bestehend ansehen kann, aus den unter A (S. 19 bis 23) gemachten Ausführungen ergeben. Es sei daher hier nur darauf hingewiesen, daß ein Schliff von der Konzentration C nur einen Gefügebestandteil enthalten darf, da sich hier zwei Kristallarten restlos zu einer dritten vereinigen, und weiterhin, daß wegen der Unlöslichkeit von A und B in kristallisiertem A_mB_n das Auftreten von Eutektikum schon in der nächsten Nähe der Konzentration C nachweisbar sein muß.

Fig. 11 stellt den Fall dar, daß zwischen A und B zwei Verbindungen mit den bez. Formeln A_mB_n und A_oB_p existieren. Das Diagramm ist durch die beiden gestrichelten Senkrechten, die auf der Konzentrationsachse bei den Konzentrationen der beiden Verbindungen errichtet sind, in drei Teildiagramme geteilt, von denen jedes einem Zweistoffsystem ohne Verbindung entspricht.

C. Veränderungen im kristallisierten Zustande.

Die Legierungen erleiden häufig auch nach erfolgter Erstarrung noch Zustandsänderungen, die sowohl in polymorphen Umwandlungen, als auch in solchen Vorgängen bestehen können, bei denen zwei Kristallarten zu einer dritten, einer chemischen Verbindung, zusammentreten. Nach Tammann[1]) kann man eine polymorphe Umwandlung leicht von einer chemischen Reaktion, bei der sich zwei Kristallarten bei der Abkühlung zu einer dritten vereinigen, unterscheiden.

Eine polymorphe Umwandlung kennzeichnet sich bei vollständiger Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande dadurch, daß sich eine schon vorhandene Kristallart ohne Änderung ihrer Zusammensetzung in eine neue umwandelt[2]). Eine solche Umwandlung findet daher bei konstanter Temperatur statt, und zwar bei allen Konzentrationen, in denen die betreffende Kristallart vorhanden ist, sei es als primäres Strukturelement, sei es als Bestandteil des Eutektikums. Die Wärmetönung ist natürlich der Menge der sich umwandelnden Kristallart proportional, und das gleiche gilt unter den üblichen Voraussetzungen für die Zeitdauer der entsprechenden Haltepunkte auf den Abkühlungskurven. Fig. 12 gibt ein Dia-

1) Tammann, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **47**, 296, 1705.

2) Vgl. hierzu jedoch Bornemann, Metallurgie **7**, 40, 1910.

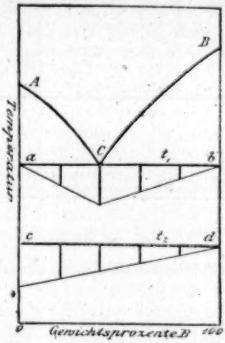


Fig. 12.

gramm für den Fall, daß zwei Stoffe A und B keine Verbindung miteinander eingehen, und daß der eine Stoff A bei der unterhalb der eutektischen Temperatur t_1 liegenden Temperatur t_2 eine polymorphe Umwandlung von der β-Form in die α-Form erleidet. Die Umwandlungswärme, welche bei den einzelnen Konzentrationen frei wird, ist durch Senkrechte auf der Horizontalen cd dargestellt und nimmt von 0 (= reines A), wo das Maximum liegt, zu 100 (= reines B), wo sie Null wird, linear ab.

In Fig. 13 ist der Fall dargestellt, daß die unmittelbar nach erfolgter Erstarrung aus-

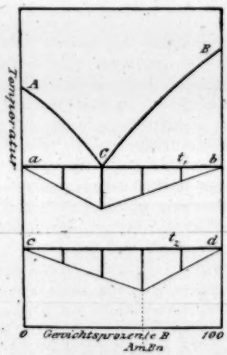


Fig. 13.

schließlich vorhandenen Kristallarten A und B bei weiterer Abkühlung zu einer Verbindung A_mB_n zusammentreten. Die Gleichung der, wie wir annehmen, vollständig verlaufenden Reaktion laute

$$mA + nB \rightleftarrows A_mB_n.$$

Die beiden zu einem Gleichheitszeichen vereinigten Pfeile sollen die Umkehrbarkeit (Reversibilität) der Reaktion andeuten. Entziehung von Wärme bewirkt die Entstehung der Verbindung, also Verlauf der Reaktion von links nach rechts, Wärmezufuhr den entgegengesetzten Verlauf. Das Gleichgewicht zwischen den drei Kristallarten ist ein vollständiges. Die Reaktion findet daher bei konstanter Temperatur statt, ihr entspricht die bei t_2^0 verlaufende Horizontale cd. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch das Maximum der Haltezeiten bei t_2^0 bestimmt.

Der Unterschied zwischen der in Fig. 12 dargestellten polymorphen Umwandlung und der in Fig. 13 dargestellten Vereinigung zweier Kristallarten zu einer dritten dokumentiert sich also dadurch, daß das Maximum der Wärmetönung im ersten Falle bei einer solchen Konzentration liegt, bei der das System nur eine Kristallart enthält, während es im zweiten Falle bei einer Konzentration liegen muß, bei der zwei Kristallarten (in dem durch die Reaktionsgleichung gegebenen Verhältnisse) vorhanden sind.

In den Schliffen der Reguli wird man natürlich unter normalen Verhältnissen nur die bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Kristallarten beobachten können. Doch gelingt es in vielen Fällen durch rasche Abkühlung (sog. Abschrecken), die Vorgänge im kristallisierten Zustande zu verhindern und die bei höherer Temperatur stabilen Kristallarten ohne Veränderung in das Gebiet gewöhnlicher Temperatur hinüberzubringen.

II. Es herrscht unvollständige Mischbarkeit im flüssigen, vollständige Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande.

Hat man zwei reine Stoffe A und B im flüssigen Zustande, die sich bei der Versuchstemperatur t_1 nicht vollständig miteinander mischen, zusammengebracht und durch Umrühren oder Schütteln dafür gesorgt, daß sich das Gleichgewicht zwischen beiden hergestellt hat, so sind natürlich beide miteinander gesättigt. Wird nun das System sich selbst überlassen, so trennen sich nach genügend langem Stehen die beiden Lösungen vermöge ihres verschiedenen spezifischen Gewichtes voneinander und bilden zwei Schichten. Die eine besteht aus dem Stoffe A gesättigt mit B, die zweite aus B gesättigt mit A. Die Zusammensetzung der beiden Schichten hängt von der Gleichgewichtstemperatur ab. Unter der im allgemeinen zutreffenden Annahme, daß die gegen-

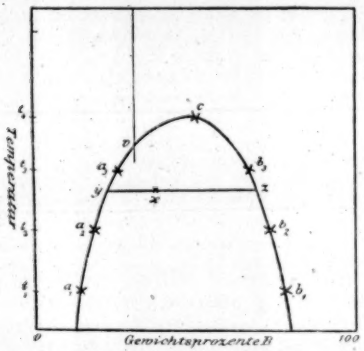


Fig. 14.

seitige Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, stellt Fig. 14 diese Abhängigkeit graphisch dar. Die beiden bei der Temperatur t_1 gesättigten Lösungen entsprechen den Punkten a_1 und b_1. Bei der höheren Temperatur t_2 sind die entsprechenden Punkte a_2 und b_2, sie sind einander näher gerückt, weil eben bei höherer Temperatur A mehr B und B mehr A zu lösen vermag. Bei fortgesetzter Temperaturerhöhung nähern sich die beiden Konzentrationen a und b immer mehr, um schließlich, falls das Gemisch nicht vorher zu sieden beginnt, im Punkte c zusammenzufallen. Bei dieser und bei allen höheren Temperaturen haben also die beiden gesättigten Lösungen die gleiche Zusammensetzung, d. h. sie sind identisch. Eine Trennung der Mischung in zwei Schichten kann also nicht mehr stattfinden, wir befinden uns im Gebiete vollständiger Mischbarkeit. Die Löslichkeitskurve $a_1, a_2, a_3, c, b_3, b_2, b_1$ trennt daher das Gebiet der homogenen Lösung von dem von ihr umschlossenen Gebiete, in dem eine Trennung in zwei Schichten stattfindet. Beispielsweise ist ein durch den Punkt x dargestelltes System in zwei Schichten von den Konzentrationen y und z zerfallen, deren Mengenverhältnis sich durch die Hebelbeziehung zu

$$\frac{\text{Menge } y}{\text{Menge } z} = \frac{xz}{xy}$$

ergibt.

Die Entmischung einer erkaltenden homogenen Mischung beginnt bei der Temperatur v des ihrer Konzentration entsprechenden Punktes der Löslichkeitskurve. Bei durchsichtigen Flüssigkeiten ist die hierbei auftretende Trübung sehr scharf zu erkennen und demnach die Bestimmung der Löslichkeitskurve leicht durchführbar. Bei den undurchsichtigen Metallen ist dieses Verfahren natürlich nicht anwendbar. Auch gelingt es nicht, die Temperatur der beginnenden Entmischung der erkaltenden Legierungen auf thermischem Wege zu bestimmen, da die bei der Entmischung auftretende Wärmetönung zu gering ist. Man ist daher in diesen Fällen auf die Trennung und Analyse der beiden Schichten angewiesen[1]).

Das vollständige Schmelzdiagramm für den einfachsten Fall, daß die beiden Komponenten A und B keine Verbindung miteinander bilden, wird durch Fig. 15 dargestellt. Die Lös-

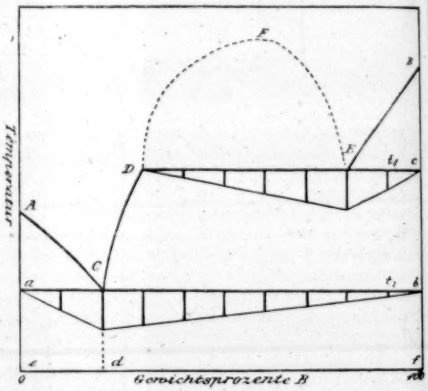


Fig. 15.

lichkeitskurve DFE der beiden Schmelzen ist, weil wegen der geringen Entmischungswärme auf thermischem Wege nicht nachweisbar, gestrichelt gezeichnet. In dem von ihr nicht umschlossenen Gebiete besteht also die Schmelze aus nur einer Schicht. In diesem Gebiete herrscht demnach vollständige Mischbarkeit im flüssigen und nach Voraussetzung vollständige Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande. Hier muß also das Gesetz der Schmelzpunktserniedrigung gelten und der Schmelzpunkt sowohl von reinem A durch Zusatz von B längs des Kurvenastes AC, als auch von reinem B durch Zusatz von A längs des Kurvenastes BE erniedrigt werden. Im Schnittpunkte E des Kurvenastes BE der Schmelzkurve mit der Löslichkeitskurve DFE befindet sich die Lösung E gleichzeitig mit B-Kristallen und der Lösung D im Gleichgewichte. Der hier stattfindende Vorgang findet in der Reaktionsgleichung

1) Nach Bornemann findet bei der Temperatur der beginnenden Entmischung eine diskontinuierliche Änderung des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit statt.

Schmelze $E \rightleftarrows$ Kristallart B + Schmelze D seinen Ausdruck, wobei die Reaktion durch Wärmeentziehung von links nach rechts verläuft. Das Gleichgewicht zwischen den drei Phasen ist ein vollständiges, die Temperatur t_1 muß daher bis zur Aufzehrung einer der Phasen, bei Wärmeentziehung bis zum Verschwinden der Schmelze E konstant bleiben. Die weitere Ausscheidung von B aus der nach Aufzehrung von E allein vorhandenen A-reichen Schmelze findet längs des Kurvenastes DC statt, welcher den Kurvenast AC im eutektischen Punkte C schneidet.

Das Charakteristische des Diagramms ist, daß zwei Perioden konstanter Temperatur vorhanden sind, trotzdem weder eine Verbindung entsteht, noch eine polymorphe Umwandlung stattfindet. Daß keine Verbindung entsteht, folgt daraus, daß die eutektische Gerade aCb das ganze Diagramm durchzieht.

Die mikroskopische Untersuchung der Schliffe muß ebenso wie in dem unter *IA* durch Fig. 8 dargestellten Falle entweder primär ausgeschiedenes A oder primär ausgeschiedenes B, umgeben von Eutektikum, erkennen lassen. Oft kann man aus dem Aussehen der Schliffe schon makroskopisch erkennen, daß die Kristallisation in zwei Schichten stattgefunden hat.

Die partielle Mischbarkeit von A und B in der Nähe des Schmelzpunktes der höchstschmelzenden Komponente kann sehr verschiedenen Grades sein. In Fig. 16 ist sie bei dieser

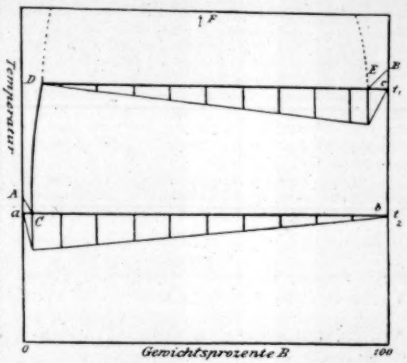


Fig. 16

Temperatur als gering angenommen. Der Grenzfall, daß beide Stoffe im flüssigen Zustande beim Schmelzpunkte von B sich nicht mehr lösen, daß also die beiden Schichten die reinen Metalle darstellen, ist in Fig. 17 dargestellt. Alle Konzentrationen mit Ausnahme der reinen Stoffe lassen auf ihren Abkühlungskurven zwei Haltepunkte t_1 und t_2 erkennen, die mit den Schmelzpunkten der reinen Metalle übereinstimmen.

(Fortsetzung folgt.)

BESPRECHUNGEN.

H. Kauffmann, Allgemeine und physikalische Chemie. II. Teil. Sammlung Göschen, Bd. 698. 2. Aufl., 148 S. mit 2 Figuren. Berlin, Vereinigung wiss. Verleger. 1919. M. 1.50.

Der vorliegende Teil des Werkchens behandelt die wichtigsten Daten der Valenzlehre, die konstitutiven Eigenschaften, Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie in trotz der Kürze klarer und teilweise außerordentlich anschaulicher Darstellung. Höhere Mathematik ist nicht angewandt; wenn aus diesem Grunde manche wichtigen Entwicklungen, wie beispielsweise die über maximale Arbeit, freie Energie, Beziehung zwischen Wärmetönung und Gleichgewichtskonstanten, keine ganz präzise Ableitung finden konnten, so muß doch zugegeben werden, daß der Verfasser es verstanden hat, auch diesen Begriffen in gedrängter Form eine recht gute Veranschaulichung zu geben.

Weniger läßt sich dies von dem letzten Kapitel sagen, das „die Eigenschaften der Atome" behandelt. Hier wird bei einer weiteren Neuauflage eine gründliche Umarbeitung nicht zu umgehen sein, damit die jüngsten Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete etwas eingehender gewürdigt und harmonischer mit der gesamten Darstellung verknüpft werden können. Für die Veranschaulichung des periodischen Systems in diesem Abschnitt ist die gewöhnlich benutzte Tabellenform gewählt, die sich eng an die ursprünglich von Mendelejeff verwandte anschließt. Obgleich diese Darstellungsweise für eine Übersicht über die Homologien der Elemente unter pädagogischen Gesichtspunkten immer noch als die beste bisher bekannte angesprochen werden kann, dürfte in einem Kapitel über Atomeigenschaften eine Zusammenstellung ähnlich der von A. Werner (vgl. Neuere Anschauungen usw., 3. Aufl., 1913, S. 7 ff.) vorgeschlagenen mehr am Platze sein, da diese in ihrer Zusammenfassung des Wasserstoffs und des Heliums zu einer ersten Periode usw. den modernen Anschauungen über den Atombau weit besser entspricht. Die Inkonsequenz, die darin liegt, daß S. 19 der Valenzwechsel, an NH_3 und NH_4Cl erläutert wird, daß dagegen später (S. 23 und 29) NH_4Cl mit Nebenvalenzen, also mit **3** wertigem Stickstoff, formuliert wird, ist insofern bemerkenswert, als sie auf die noch bestehende Unausgeglichenheit unserer Valenzlehren hinweist. S. 87 werden die Ionen-

wanderungsgeschwindigkeiten mittels der unscharfen Bezeichnung „Strombetrag“[1]) statt unter Verwendung des anschaulichen Begriffs der „Geschwindigkeit von Grenzflächen“ definiert. Der Ausdruck „Billiarde“ für „Trillion“ auf S. 120 ist wenig gebräuchlich.

Diese kleinen Ausstellungen halten mich nicht ab, das Büchlein als ein ganz ausgezeichnetes Hilfsmittel für eine erste kurze Orientierung auf den darin behandelten Gebieten zu bezeichnen. H. Remy.

1) Dieser Ausdruck ist nicht etwa gleichbedeutend mit „Stromstärke“, denn er muß nach dem Text die Dimension des Aquivalentleitvermögens ($= [m^{-1/2}t]$) haben.

Paul Spies, Vorschule der Physik. Ausgabe B, ohne Anhang „Chemie“. 8. IV u. 192 S. mit 269 Abb. und 1 Spektraltafel. Berlin, Winckelmann & Söhne. 1919. M. 4.

Das Buch ist für den Physikunterricht in den Mittelklassen höherer Lehranstalten bestimmt und soll die „Elementarphysik“ von Hermes und Spies ersetzen, die nur ein Auszug aus dem bekannten, für die Oberstufe bestimmten „Grundriß der Elementarphysik“ von Jochmann, Hermes und Spies war. Im Umfang etwa der „Elementarphysik“ entsprechend ist die Darstellung und die Auswahl der Versuche wesentlich besser der Fassungskraft der Schüler angepaßt und durch vortreffliche Figuren unterstützt. Viele der beschriebenen Versuche lassen sich auch zu Schülerübungen verwenden, die auf der Mittelstufe hoffentlich bald überall eingeführt werden. Auch die wichtigsten technischen Anwendungen der Physik sucht das Buch, durch gute Bilder unterstützt, dem Schüler verständlich zu machen. Götting.

Das Erdöl. Seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb in 5 Bänden. Herausgegeben von C. Engler u. H. v. Höfer. V. Band. Die Erdölwirtschaft. Redigiert von Hans Höfer Edler v. Heimhalt. Unter Mitwirkung von Dr. Gerhard Albrecht, E. Camerana, Dr. E. Graefe, Felix Hasse, Dr. Joh. Herbing, Joseph Mendel, J. D. Northrope, Dr. M. Rusch, Dr. Paul Schwarz u. Joan Tanasescu, bearbeitet von Dr. rer. pol. Hellmuth Wolff. gr. 8°. IX u. 517 S. m. 9 Abbildungen. Leipzig, S. Hirzel. 1919. Geheftet M. 47.50.

In diesem letzten Bande sind die rechtlichen und wirtschaftlichen Grundlagen der Erdölindustrie zusammengestellt. Sein Inhalt hat daher nur für diejenigen Physiker Interesse, die sich mit Erdöl oder einem seiner Nebenprodukte (Erdgas, Benzin, Erdwachs usw.) im besonderen befassen. Sie aber werden in diesem ersten, großen Sammelwerke die gesuchte Auskunft und Belehrung finden. Mit dem V. Bande liegt nun, etwa 7 Jahre nach dem Erscheinen des I., dieses gewaltige Werk vollständig vor, die Bedeutung des Erdöls rechtfertigt seinen Umfang. Sie wird vom Verfasser trefflich durch die Worte gekennzeichnet: „Das Erdöl schuf in reichem Maße Arbeit, Kapital und selbst in Einöden blühende Anwesen; es gibt der Menschheit Behagen, Wohlstand, Energien und Macht. Darum kämpft jetzt England, dessen Kapital sich seit Jahren in allen Erdölgebieten einnistete, um Mesopotamien, und darum wird Mexiko so vielseitig umworben. Die weitere Entwicklung der Kriegs- und Handelsmarine ist an den Besitz von Erdölfeldern gebunden. Die Ölländereien beeinflussen die moderne Handelspolitik und Diplomatie, denn Erdöl ist eines der gewaltigsten Machtmittel eines Staates“.

Riesenfeld.

O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. 2. verbesserte und vermehrte Auflage. II. Band, 1. Abteilung: Die Lehre vom Schall. Herausgegeben von G. Schmidt. 8°. $10\frac{1}{8}$ Bogen. Mit 93 Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1919. Geheftet M. 7.—; geb. M. 9.60 u. 10 Proz. Teuerungszuschlag.

Die großen Vorzüge dieses Lehrbuches haben wir bei der Besprechung des I. Bandes genügend gewürdigt. Auch die erste Abteilung des II. Bandes zeigt diese deutlich. Nur einige geringe Mängel sollen im Interesse des Buches erwähnt werden: Seite 47 wird das Rollen des Donners auf Reflexion des Schalles an den Wolken usw. zurückgeführt, das ist nicht richtig. Auf Seite 116 wird bei der Machschen Methode, um das Dopplersche Prinzip zu demonstrieren, gesagt: die Höhe des Tones schwanke, da die „Entfernung“ der Pfeife sich ändere. Es schwankt aber die „Geschwindigkeit“. — Bei den Methoden zur Erzeugung von Schwebungen hätte Habers Schlagwetterpfeife erwähnt werden müssen. Ebenso hätten es die akustischen Untersuchungen von W. Köhler verdient, bei der Schallwahrnehmung mittels des Gehörorgans herangezogen zu werden, zumal aus ihnen die Funktion des Tensor tympani klar hervorgeht. — Für Studierende ist das Buch wärmstens zu empfehlen.

Karl Bergwitz.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Heinrich Franck für synthetische Nahrungsmittelchemie und physiologische Chemie, und Dr. Helmut Kiever für Chemie, an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Reinhold Rieke für keramische Chemie, an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Friedrich Hahn für Chemie.

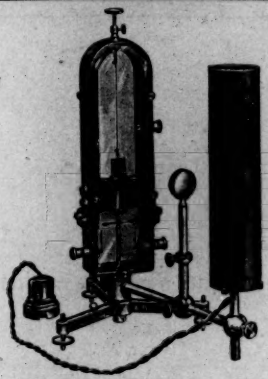
Ernannt: Der Privatdozent für theoretische Physik an der Universität Wien Dr. Karl Herzfeld zum Assistenten am chemischen Laboratorium der Universität München, der ord. Professor der Physik an der Universität Tübingen Dr. Friedrich Paschen in gleicher Eigenschaft an der Universität Bonn, der a. o. Professor an der Universität Göttingen Dr. Richard Courant zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Münster, cand. polyt. C. P. C. Jacobsen zum Professor der technischen Chemie an der Polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen, Professor Dr. Hubert Kappen von der Landwirtschaftlichen Akademie in Tetschen zum ord. Professor für Chemie und Technologie an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Bonn, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Kiel Dr. Heinrich Jung in gleicher Eigenschaft an der Universität Halle.

Gestorben: Der Geh. Regierungsrat Professor Dr. Anton Boersch in Homburg (Mitglied der europäischen Gradmessung).

Für die Schriftleitung verantwortlich Professor Dr. P. Debye in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz

Volleingezahltes Kapital Mk. 1600000.



61392. Drehspul-Spiegelgalvanometer.

Physikalische Apparate

Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel

In gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel 1910: 4 Grosse Preise; Turin 1911: 2 Grosse Preise; Dresden 1911: Grosser Preis.

Physikalische Werkstätten, G.m.b.H.

Göttingen 1 bauen als Sondererzeugnis

PHYWE

Sämtliche Apparate zur Einführung in das Gebiet der elektrischen Schwingungen sowie Demonstrations- und Spiegelgalvanometer

in einfachen, besonders preiswürdigen Ausführungsformen.

Man verlange Preisblätter.

Richard Müller-Uri, Braunschweig

Schleinitzstr. 19

Physikalische, chemische und meteorologische Unterrichts-Apparate und -Utensilien. — Glastechnische Präzisionsarbeiten.

Neuheiten: Coulombmeter nach Stephan D.R.G.M. — Righis Röhren für magnetische Strahlen mit Vakuum-Regulierung D.R.G.M. — Quecksilber-Schnellpumpe. — Präzisions-Vakuometer D.R.G.M. — Piazzarelli-Apparat. — Apparate für flüssige Luft. — Verflüssigte Gase in Röhren. — Projektions- und Extrem-Thermometer. — Elektroskope und Trockensäulen. — Vakuumröhren nach Braun, Crookes Geißler, Pulu, Lecher, Röntgen, Wehnelt. — Leuchtschirme. — Normal-Geißlerröhren-Serie „Kompendium". — Original-Vakuumskalen nach Croß.

Verlag von S. HIRZEL in LEIPZIG.

Das elektromagnetische Feld

Vorlesungen über die Maxwellsche Theorie

von

Emil Cohn

Professor der Physik an der Universität Straßburg

Mit 54 Abbildungen.

Preis geh. 14 Mark, geb. 18 Mark.

Inhaltsverzeichnis:

(Z. B. — Zusammenfassende Bearbeitungen; B. — Besprechungen.)

Seite

Doppelschichten: Über — und Oberflächenspannung an polarisierten Elektroden, v. K. F. Herzfeld. (Schluß.) 61
Elektroden: Über Doppelschichten und Oberflächenspannung an polarisierten —, v. K. F. Herzfeld. (Schluß.) 61
Herzfeld, K. F., Über Doppelschichten und Oberflächenspannung an polarisierten Elektroden. (Schluß.) 61
Lichttelephonie: Neue Apparate für —, v. H. Thirring 67
Metallographie, v. R. Ruer. (Z. B.) (Fortsetzung.) . 74
Mises, R. v., Arthur Szarvassi† 9
Oberflächenspannung: Über Doppelschichten und — an polarisierten Elektroden, v. K. F. Herzfeld. (Schluß.) 6
Ruer, R., Metallographie. (Z. B.) (Fortsetzung) . . 7
Singuläre Lösungen: Zum Prinzip der —, v. S. Wiesner 7
Arthur Szarvassi†, v. R. v. Mises. 9
Thirring, H., Neue Apparate für Lichttelephonie . . 6
Wiesner, S., Zum Prinzip der singulären Lösungen . 7

Jüngerer Physiker oder Ingenieur

mit Hochschulbildung für Schwachstrom-Laboratoriumsarbeiten zum baldigen Eintritt gesucht. Geeigneter Bewerber wird ersucht, Angebot mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Gehaltsansprüchen sowie Lichtbild und Angabe des frühesten Eintrittstermins einzureichen.

A. E. G. Kabelwerke Oberspree, Berlin-Oberschöneweide.

Einbanddecken zur Physikalischen Zeitschrift 1919 sind vorrätig und können zum Preise von M. 8.— durch jede Buchhandlung oder vom Verlag S. Hirzel in Leipzig, Königstr. 2 bezogen werden.

Verlag von S. HIRZEL in Leipzig.

Lehrbuch der Mikrophotographie von Dr. med. **Richard Neuhauss** = Dritte umgearbeitete Auflage. =
Mit 63 Abbildungen in Holzschnitt, einer Autotypietafel, einer Tafel in Lichtdruck und einer Heliogravüre. Preis geh. 14.40 M., geb. 17.60 M. ausschl. Teuerungszuschlag.

Verlag von S. HIRZEL in Leipzig

C. Runge
Ordentlicher Professor an der Universität Göttingen

Vektoranalysis
Band I: Die Vektoranalysis des dreidimensionalen Raumes

Preis geheftet 13.60 Mark, gebunden 15.60 Mark.

Im vorliegenden Bande, der die Vektoranalysis von drei Dimensionen enthält, hat der Verfasser versucht, die üblichen Begriffe der Vektoranalysis im Anschluß und auf Grund Graßmannscher Gedanken übersichtlich darzustellen. Im zweiten Bande soll die Vektoranalysis von vier und mehr Dimensionen behandelt werden.